

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

ANDREJ PLEŠA

MINERALOŠKE KARAKTERISTIKE BENTONITNIH GLINA S ODABRANIH LOKALITETA
HRVATSKE, BIH, SLOVENIJE I SRBIJE

Diplomski rad predložen Geološkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog zvanja
magistar geologije

Zagreb, 2015

Diplomski rad je napisan pod vodstvom prof.dr.sc. Darka Tipljaša na Geološkom odsjeku mineraloško-petrografskog zavoda Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Prije svega, želim se zahvaliti mentoru, prof.dr.sc. Darku Tibljašu, na pomoći, savjetima, literaturi i poticaju tijekom cijele izrade ovog rada.

Zahvaljujem se članovima povjerenstva, izv.prof.dr.sc. Nenadu Tomašiću i prof.dr.sc. Mladenu Juračiću na stručnim sugestijama kojima su pridonjeli poboljšavanju ovog rada.

Zahvaljujem dr.sc. Jani Madejovoj na stručnoj edukaciji i pomoći pri izradi IR spektara, kao i na gostoprimstvu na njenoj akademiji.

Analize za rad su izrađene većim djelom u kemijskom laboratoriju Mineraloško-petrografskog zavoda, uz pomoć i savjete dipl.ing. Štefice Kampić kojoj ovim putem zahvaljujem.

Zahvaljujem prof.dr.sc. Dominiku Cinčiću na izradi termograma.

Posebno zahvaljujem svojim roditeljima, bratu te cijeloj obitelji što su me uz svoja odricanja pratili i podržavali u svim pogledima tokom čitavog školovanja.

Zahvaljujem svim kolegama, prijateljima i Miji na ukazanom prijateljstvu i zajedništvu koje mi je omogućilo divne studentske dane.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

Mineraloške karakteristike bentonitnih glina sa odabраниh lokaliteta Hrvatske, BiH, Slovenije i Srbije

ANDREJ PLEŠA

Rad je izrađen: Geološki odsjek, Prirodoslovno-Matematičkog fakulteta, Horvatovac 95, 10000 Zagreb

Sažetak: Cilj diplomskog rada bio je istražiti bentonitne gline sa sedam lokaliteta: Sjeničak, Paripovac, Lončarski vis, Divoselo (Hrvatska), Šipovo (BiH), Zaloška Gorica (Slovenija), Vranjska Banja (Srbija). Uzorci su analizirani metodom rendgenske difrakcije na praškastim uzorcima, infracrvenom (IR) spektroskopskom metodom, metodom kapaciteta zamjene kationa, termičkom analizom i kemijskom analizom. Dobiveni rezultati govore kako je u svim uzorcima kao glavni mineral zastupljen montmorillonit, dioktaedarski smektit. Osim montmorillonita se u nekim uzorcima pojavljuje i beidelit, kao dominantni mineral ili kao sekundarni mineral uz montmorillonit. Kemijskom analizom određen je volumni udio makro i mikroelemenata, iz čega je ishodišni materijal određen kao trahandezit za sve uzorke osim Divosela koji je određen kao riolit.

Ključne riječi: bentonit, montmorillonit, kemijska analiza, rendgenska difrakcija, IR spektroskopija, CEC

Rad sadrži: 74 stranice, 76 slika, 23 tablice, 38 literaturnih navoda

Jezik izvornika: Hrvatski

Rad je pohranjen u Središnjoj geološkoj knjižnici, Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102A, 10 000 Zagreb

Mentor: Dr.sc. Darko Tibljaš

Ocijenjivači: Dr. sc. Darko Tibljaš, redoviti profesor
Dr. sc. Nenad Tomašić, izvanredni profesor
Dr. sc. Mladen Juračić, redoviti profesor

Datum diplomskog ispita: 19.2.2015

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Master Thesis

Mineralogical characteristics of bentonite clays from specified sites of Croatia, Bosnia and Herzegovina, Slovenia and Serbia

ANDREJ PLEŠA

Thesis completed in: Department of Geology, Faculty of Science, Horvatovac 95, 10000 Zagreb

Abstract: Main goal in this master thesis was investigation and interpretation of bentonite clays from seven sites: Divoselo, Sjeniĉak, Paripovac, Lonĉarski Vis (Croatia), Šipovo (Bosnia and Hezegovina), Zaloška Gorica (Slovenia) and Vranjska Banja (Serbia). Samples were investigated using XRD(X-ray diffraction) analysis on powder samples, IR (infrared) spectroscopy, CEC (Cation exchange capacity), thermal analysis and chemical analysis. The research showed that the main mineral in all samples is montmorillonite, dioctahedral smectite. Along with montmorillonite, in some samples there is also beidelite, found as main or secondary mineral to montmorillonite. Chemical analysis resulted with volume fraction of macro and microelements what gave us posibility to calculate what the parent material was. Trachyandesite was parent material for all samples except Divoselo which evolved from riolite.

Key words: montmorillonite, bentonite, XRD, CEC, IR spectroscopy, thermal analysis

Thesis contains: 74 pages, 76 figures, 23 tables, 38 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Geological Library, Faculty of Science, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb

Supervisor: Professor Darko Tibljaš, PhD

Reviewers: Professor Darko Tibljaš, PhD
Professor Nenad Tomašić, PhD
Professor Mladen Juraĉić, PhD

Date of the graduation exam: February 19th, 2015

Sadržaj:

| | |
|---|----|
| Uvod | 1 |
| Minerali glina | 1 |
| Smektititi | 2 |
| Bentoniti | 3 |
| Uzorci i dosadašnja istraživanja | 4 |
| Uzorci | 5 |
| Divoselo | 5 |
| Lončarski Vis | 6 |
| Sjeniĉak | 7 |
| Paripovac | 8 |
| Šipovo | 9 |
| Zaloška gorica | 10 |
| Vranjska Banja | 11 |
| Metode istraživanja i priprema uzoraka | 12 |
| Metoda rendgenske difrakcije na praškastim uzorcima | 12 |
| Priprema uzoraka za metodu rendgenske difrakcije | 13 |
| IR spektroskopska metoda | 15 |
| Priprema uzoraka za IR spektroskopska snimanja | 17 |
| Metoda termičke analize | 18 |
| Priprema uzoraka za termičku anallizu | 19 |
| Kemijska analiza | 19 |
| Određivanje kapaciteta kationska izmjene | 19 |
| Kemijska analiza | 20 |
| Rezultati istraživanja | 21 |
| Rezultati rendgenske difrakcije | 21 |
| Rezultati rendgenske difrakcije cjelokupnih uzoraka (WR) | 21 |
| Rezultati sitne frakcije | 28 |
| Rezultati Greene-Kelly testa | 32 |
| Rezultati IR spektroskopije | 36 |
| Rezultati WR uzoraka metodom KBr pastila | 36 |
| Rezultati IR spektrometrije sitne frakcije tehnikom KBr pastila | 40 |

| | |
|--|----|
| Rezultati NIR spektra snimanja | 47 |
| Rezultati termičke analize | 51 |
| Rezultati kemijske analize | 58 |
| Rezultati odredbe kapaciteta kationske izmjene | 58 |
| Rezultati kemijske analize WR uzoraka | 58 |
| Rezultati kemijske analize sitne frakcije | 60 |
| Rasprava | 62 |
| Mineralni sastav | 62 |
| Koeficijenti varijacije (CV) | 64 |
| Termička analiza | 66 |
| Kemijska analiza | 66 |
| Ishodišni materijal | 69 |
| Zaključak | 71 |
| Literatura | 72 |

Uvod

Gline kao sirovina imaju velik značaj za čovjeka još od samih početaka civilizacije. Kako je tehnologija napredovala kroz godine, tako su i gline dobivale sve širi raspon upotrebe. Tome su pogodovale specifične mineraloške karakteristike glina, koje omogućuju njihovu primjenu u različitim granama znanosti i tehnologije, bez puno prerada sirovine. Također širokoj primjeni pogoduje i njihova vrlo velika rasprostranjenost i količina zaliha. Gline se između ostalog koriste u građevinskoj industriji, medicini, kozmetičkoj industriji, naftnoj industriji te kao sanacijsko sredstvo zagađenog okoliša.

Cilj ovog diplomskog rada je odrediti mineraloške karakteristike bentonitnih glina sa sedam različitih lokaliteta u Hrvatskoj i susjednim zemljama koristeći nekoliko metoda za analiziranje uzoraka. Korištene metode: metoda rendgenske difrakcije, IR spektroskopija, termička analiza, kemijska analiza te metoda određivanja kapaciteta kationske zamjene. Analizirane uzorke nalazimo u Hrvatskoj (Divoselo, Sjeniĉak, Paripovac, Lonĉarski vis), Bosni i Hercegovini (Šipovo), Sloveniji (Zaloška Gorica) i u Srbiji (Vranjska Banja). Zadani cilj je bio usporediti dobivene rezultate pojedinih metoda za preciznije određivanje mineraloško-kemijskih znaĉajka istraŹivanih bentonita. Provedena istraŹivanja nastavak su onih koje je provela Gverić (2012.)

Minerali glina

Minerali glina su široko rasprostranjeni prirodni sitnozrnati materijali veliĉine $<2\mu\text{m}$, koji dodavanjem vode postaju plastiĉni, a zagrijavanjem postaju kruti. Spadaju u skupinu filosilikata, kod koje su SiO_4 tetraedri povezani preko tri zajedniĉka vrha u beskonaĉnu mreŹu heksagonskog tipa ĉiji mreŹasti anion ima sastav $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}_n$. Atomi kisika u bazama tetraedara su neaktivni prema kationima te svoje valencije koriste za spajanje tetraedara, dok su kisici u vrhovima vezani za Si sa samo jednom valencijom i nose negativni naboj. Oktaedarske mreŹe su graĊene najĉešće od kationa aluminija i magnezija koji se nalaze u okruŹenju 6 OH^- (hidroksilnih) skupina pri ĉemu su oktaedri spojeni bridovima. Al^{3+} kation dolazi u dioktaedarskim glinama, dok Mg^{2+} najĉešće dolazi u trioktaedarskim glinama. Razlika izmeĊu dioktaedarskih i trioktaedarskih glina je ta Źto su kod dioktaedarskih dva od tri poloŹaja popunjena trovalentnim kationom, a kod trioktaedarskih su sva tri mjesta popunjena dvovalentnim kationom (Bergaya i Lagaly, 2006). Opisane tetraedarske i oktaedarske mreŹe u strukturi minerala glina slaŹu se u TO sloj (omjer tetraedarskih i oktaedarskih mreŹa je 1:1) ili TOT sloj (omjer tetraedarskih i oktaedarskih mreŹa je 2:1). Zbog navedenih razlika u obliku i sastavu mreŹa najveća razlika u prepoznavanju minerala glina vidi se u presjeku okomitom na slaganje mreŹa.

Glavna podjela minerala glina odreĊena je sastavom slojeva te naĉinom na koji su ti slojevi posloŹeni. Podjela je napravljena po sljedećim grupama minerala: Grupa kaolina - serpentina je grupa minerala sa TO tipom slojeva (1:1). Kod minerala iz ove grupe nema kationskih zamjena tako da slojevi nemaju naboja, dok periodiĉnost ponavljanja mreŹe iznosi 7\AA . Glavni minerali grupe su kaolinit (dioktaedarski) i serpentin (trioktaedarski).

Grupa tinjaca - grupa minerala sastavljenih od slojeva tipa 2:1, gdje illit zbog manjka kalija i magnezija ima naboj <1 te jedini spada u minerale glina, a periodičnost ponavljanja iznosi 10 Å.

Grupa smektita - grupa minerala sastavljenih od 2:1 tipa slojeva sa periodičnim ponavljanjem od oko 14Å. Periodičnost kod grupe smektita, kao grupe bubrećih glina, ovisi o količini vode među slojevima.

Grupa klorita - 2:1 tip slojeva sa periodičnosti ponavljanja 14Å te brucitnim slojem između TOT slojeva.

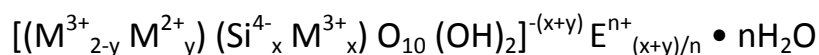
Smektiti:

Minerali iz grupe smektita su dominantni minerali u bentonitima. Smektiti su minerali glina sastavljeni od 2:1 tipa slojeva s negativnim nabojem koji iznosi 0,2-0,6 koji se javlja kao posljedica izomorfni zamjena kationa u tetraedarskoj ili oktaedarskoj mreži (Wolters et al., 2009). Osim vrlo male veličine (<2 µm), smektite odlikuje velika reaktivna površina koja iznosi oko 750-800 m²/g (Güven, 2009).

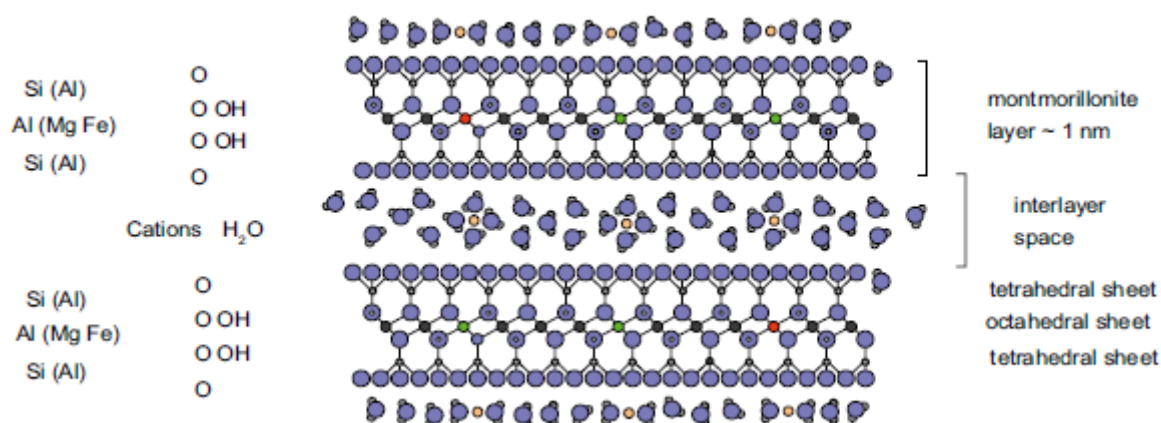
Smektiti se prema Güvenu (2009) dijele na dioktaedarske i trioktaedarske, ovisno o tipu kationa u oktaedarskoj mreži, a osim na dioktaedarske i trioktaedarske mogu se podjeliti i s obzirom na jačinu i porijeklo naboja u mreži ili međumrežnom prostoru. Naboj se stvara zamjenom kationa različitih valencija u mreži.

U bentonitima najčešće nalazimo dioktaedarske smektite koji se nadalje razlikuju po tome što je kod jednih naboj posljedica zamjena u tetraedarskoj mreži, a kod drugih u oktaedarskoj mreži (Wolters et al., 2009). Mineral kod kojeg se naboj javlja u oktaedarskoj mreži je montmorillonit (u oktaedarskoj koordinaciji glavni kationi su Al³⁺, Mg²⁺, Fe²⁺), a minerali kod kojih se naboj javlja u tetraedarskoj mreži su beidelit, volkonskoit, nontronit i V-smektit. Oni u oktaedarskoj mreži kao glavne katione sadrže Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ i V³⁺.

Montmorillonit je najčešći mineral u bentonitima. Njegova kemijska formula glasi,



gdje atomi na mjestima M označuju strukturne katione, a E označava izmjenjive katione i kationske komplekse.



Slika 1- Prikaz savršene strukture montmorilonita. Preuzeto iz Karnland (2010)

Dioktaedarski smektiti mogu se podijeliti i na prijelazne tipove (Newman i Brown, 1987).

- Wyoming tip - naboj je posljedica zamjena i u oktaedarskom i u tertaedarskom sloju, a naboj je manji od 0,85 po Si₈O₂₀ formulskoj jedinici.
- Otay tip - naboj se javlja kao posljedica zamjena većinom u oktaedarskom sloju, a veći je od 0,85 po Si₈O₂₀ formulskoj jedinici.
- Tatatila i Chambers tip - zamjena kationa u tetraedarskom sloju je odgovorna za 15%-50% ukupnog naboja, a naboj je veći od 0,85 po Si₈O₂₀ formulskoj jedinici.
- Beidellit tip - zamjena kationa u tetraedarskom sloju je odgovorna više od 50% ukupnog naboja, a naboj je veći od 0,85 po Si₈O₂₀ formulskoj jedinici.

Bentoniti:

Bentoniti su sedimentne stijene nastale prirodnom alteracijom vulkanskog pepela, najčešće u plitkom moru. Odredba bentonita, kao i ostalih minerala glina, otežana je zbog nekoliko problema kao što su veličina mineralnih zrna, raznolikost u mineralno-kemijskom sastavu, količini vode u međuslojevima te čestoj pojavi interstratifikacija (Kumpulainen i Kirivanta, 2010).

Prema Kumpulainen i Kirivanta (2010) bentonit se smatra kao sredstvo koje savršeno odgovara za upijanje ali i za pokrivanje nuklearnog otpada. Zbog svojih karakteristika, velike moći upijanja te male propusnosti, bentoniti se ne koriste samo kod skladištenja nuklearnog otpada, već ih primarno koristimo kod sanacije većine onečišćenja okoliša. Uz navedeno, bentoniti se koriste i u naftnoj industriji kao sastojak isplake, u građevini kao nepropusno sredstvo, u ljevaonicama za oblikovanje kalupa za lijevanje te u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji (Karnland, 2010).

Za nastanak bentonita najbolji prekursor je trahiandezit, a za industrijsku upotrebu najznačajniji su bentoniti kenozojske starosti, no mogu se koristiti i oni do jurske starosti. Svi stariji bentoniti su zbog donosa kalija tokom godina dobili više illitne komponente stoga nisu

upotrebljivi kao industrijski materijal već su interesantni u stratigrafiji za točnije određivanje slijeda naslaga (Christidis i Huff, 2009).

Uzorci i dosadašnja istraživanja

Opći pregled položaja pojedinih lokaliteta (slika 2, tablica 1).



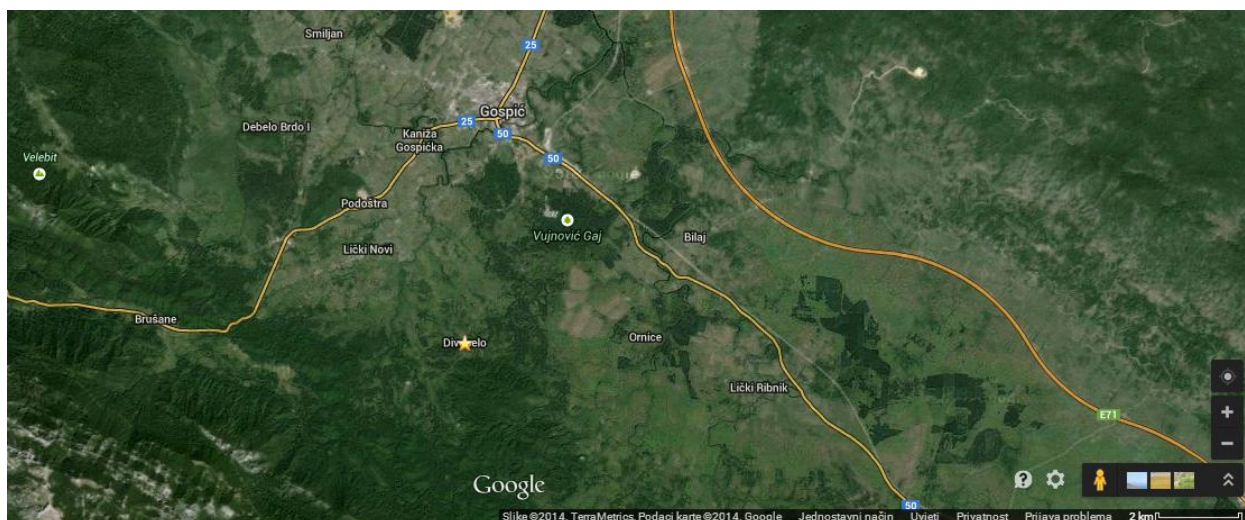
Slika 2- Karta lokaliteta

Tablica 1- Popis uzoraka

| <u>UZORAK</u> | <u>UZORKOVAO</u> | <u>OPIS UZORKA</u> |
|----------------------|-------------------------|---|
| Divoselo | Darko Tibljaš | Svijetlo-žuta, rahla stijena homogenog sastava |
| Lončarski vis | Dražan Balen | Sivi nehomogeni fragmenti stijene |
| Paripovac | Frane Marković | Sivo grumenje s nečistoćama |
| Sjeničak | Frane Marković | Svijetlo sivi, čvrsti, homogenizirani fragmenti |
| Šipovo | Darko Tibljaš | Kompaktna sivo-žutkasta stijena masnog opipa |
| Zaloška gorica | Stanislav Međimorec | Žućkasto-sivi, čvrsti fragment stijene, masnog opipa s laminiranom građom |
| Vranjska Banja | Darko Tibljaš | Sivi čvrsti fragment stijene homogenog sastava |

Uzorci

Divoselo



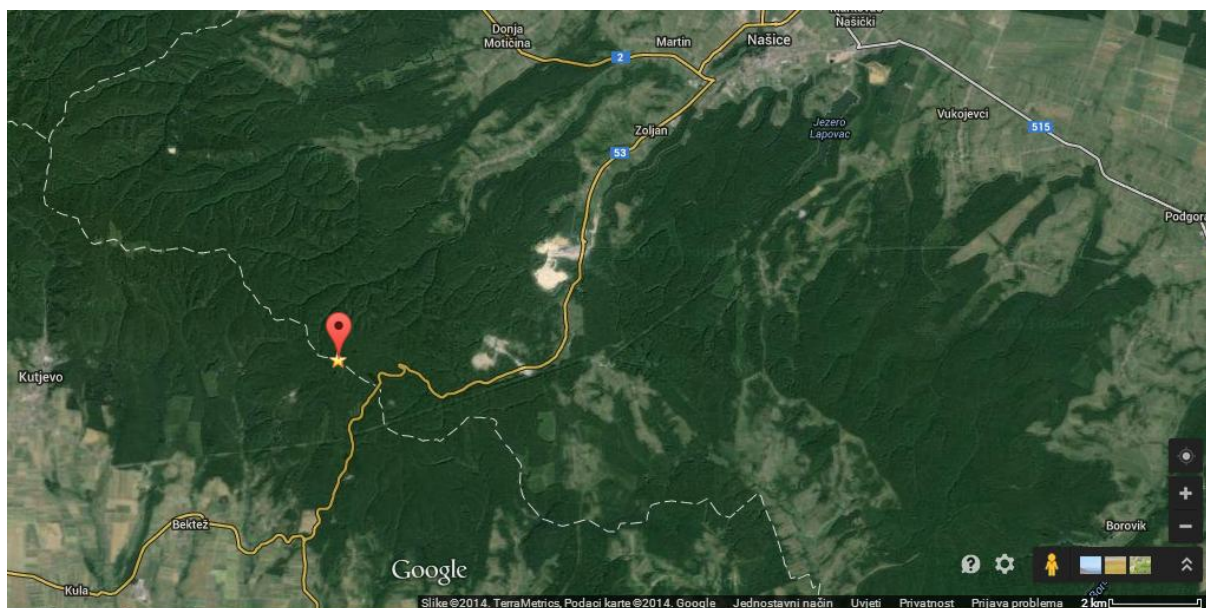
Slika 3- Lokalitet Divoselo

Ležište Divoselo nalazi se na brežuljku Poljice, oko 5 km južno od grada Gospića (slika 3). Prema Markoviću (2002) bentonitne gline pronađene na ležištu Divoselo datiraju iz vremena poslije oligocena. Od tri pronađena horizonta bentonita, prva dva često nedostaju zbog erozije. Mineralni sastav čine pretežno montmorillonit i kvarc, dok od se ostalih minerala pojavljuju kaolinit, illit, cristobalit, goethit, klorit i feldspati. Bentoniti ovog područja nastali su alteracijom tufova karakterističnih osobina tipičnih za neogenske tufove pronađene u Dalmaciji (Marković, 2002). Rezultate koje je dobio Marković (2002) potvrđuje i posljednji rad u kojem su analizirani uzorci s ovog lokaliteta (Gverić, 2012).



Slika 4- Uzorak Divoselo

Lončarski Vis



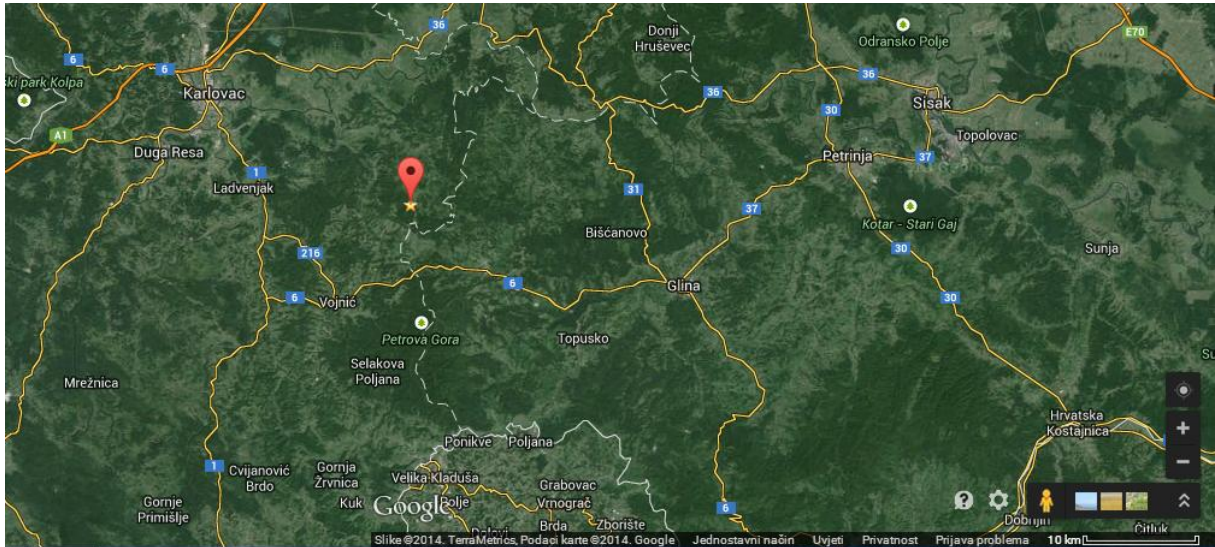
Slika 5- Lokalitet Lončarski Vis

Lokalitet Lončarski vis nalazi se u oko 5 km istočno od Kutjeva, na granici Osječko-Baranjske i Požeško-Slavonske županije (slika 5). Vulkanski sedimenti nađeni na ovom lokalitetu sastavom odgovaraju trahiandezitu (Pamić, 1997). Određivanja starosti stijena su rađena na plagioklasima, sanidinima i olivinima, a pokazuju da se radi o karpatskom vulkanizmu koji je stvorio trahiandezitu formaciju i tufove (Balen i Pamić, 2001).



Slika 6- Razlomljeni uzorak Lončarski Vis

Sjeničak



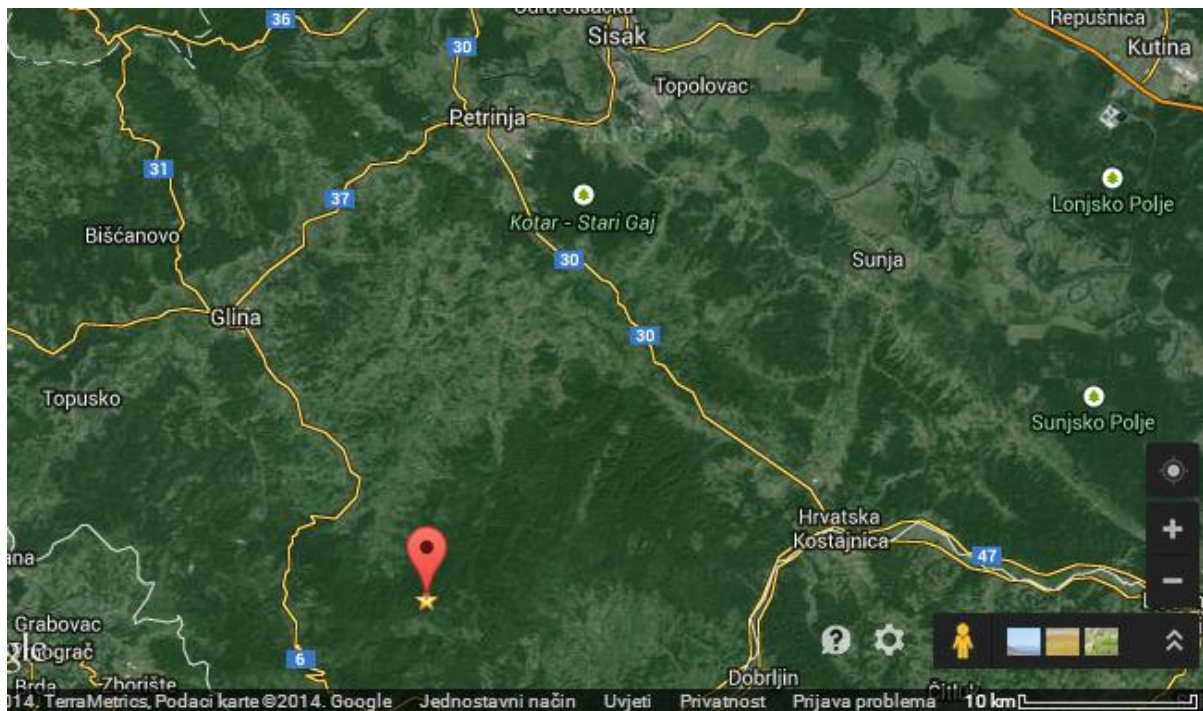
Slika 7- Lokalitet Sjeničak

Gora Sjeničak nalazi se oko 15 km jugoistočno od Karlovca (slika 7). Sloj gline deo je samo 0,5 m, a u njegovoj podini nalazi se sloj debljine 6 m gdje se laminiraju pješčenjak, peliti i vapnenac, dok je u njegovoj krovini transgresivna zona na kojoj je 2 m deo sloj badenskog vapnenca u kojem je pronađen fosil školjkaša *Mytilopsis*. Sastav bentonita je montmorillonit s nešto biotita. Starost vulkanskog pepela mjerena $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja stijene određena je na 16 Ma, što odgovara badenskoj starosti (Mandić et al., 2012).



Slika 8- Uzorak Sjeničak

Paripovac



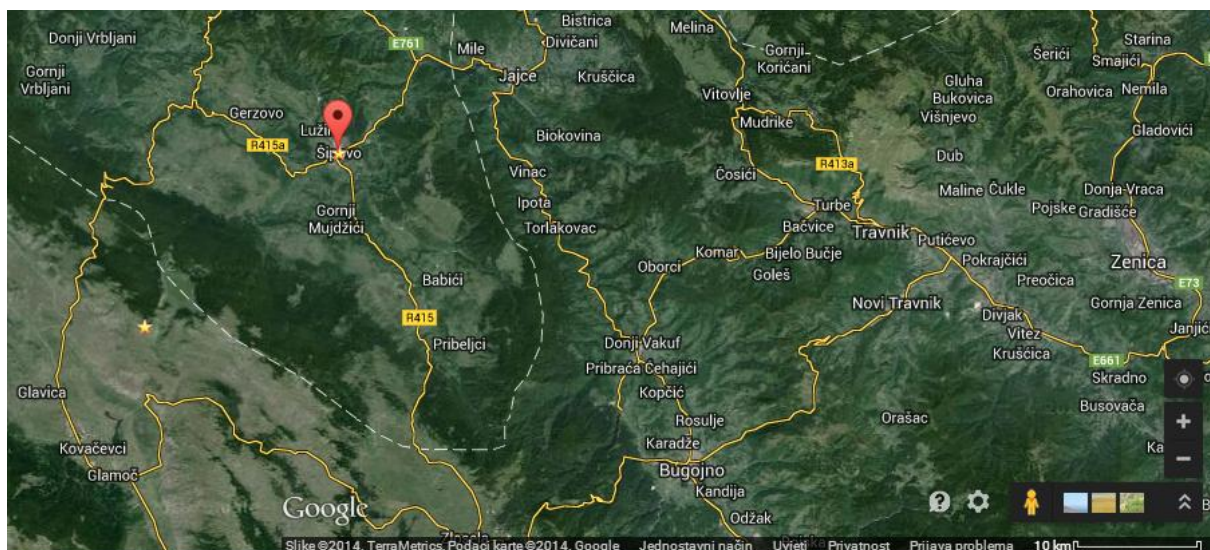
Slika 9- Lokalitet Paripovac

Lokalitet Paripovac nalazi se 10-ak km jugoistočno od Gline (slika 9). Sloj sivog vulkanskog pepela veličine srednjeg pijeska je deo od 0,5-1,5 m. Kroz sloj tufa protežu se bijele kalcitne žile, a nalazimo i zrna biotita koja su u promjeru velika do 1,5 mm. U krovini se nalaze uslojene gline s vapnencem debljine 1 m, dok je u podini 2 m deo uslojeni silt s glinom, u kojem je pronađen fosil školjkaša *Mytilopsis*. Kako je datiranje pokazalo starost pepela oko 16 Ma, vjeruje se da su ležišta bentonita Paripovac i Sjeniĉak rezultati istog badenskog vulkanizma (Mandić et al., 2012).



Slika 10- Uzorak Paripovac

Šipovo



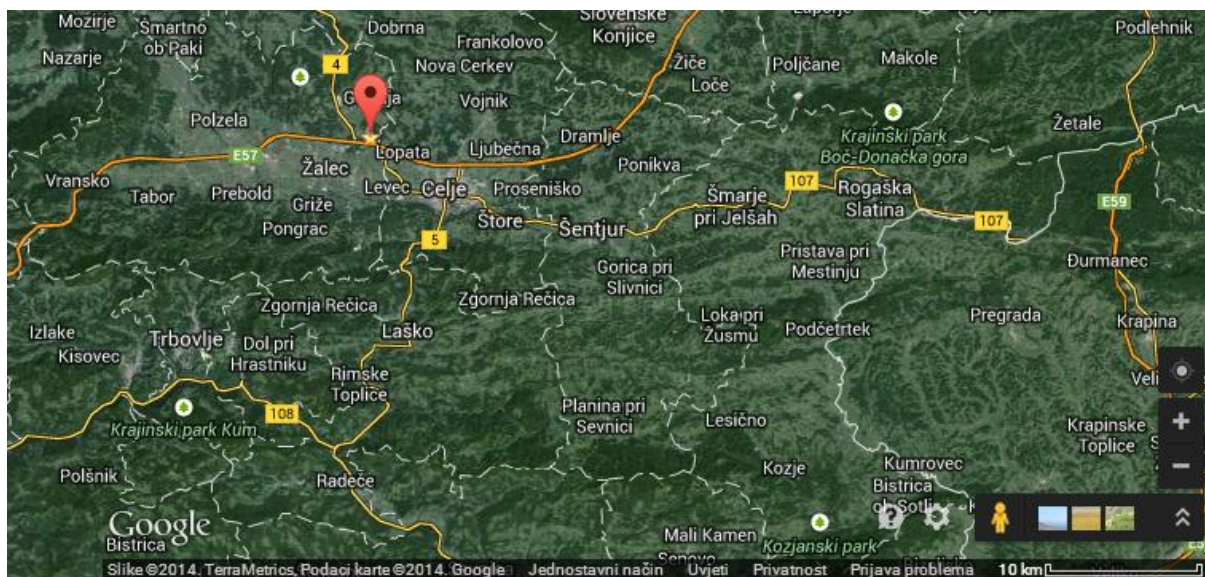
Slika 11- Lokalizet Šipovo

Šipovo je smješteno oko 15 km zapadno-jugozapadno od Jajca u BiH (slika 11). Prema Trubelja i Barić (1979.) na lokalitetu Šipovo bentonitne gline se nalaze u tercijarnom bazenu zajedno sa pješčenjacima i slojevima ugljena. Gline su pretežno beidelitnog i montmorilonitnog sastava, s povećim udiom željeza, posebno kod beidelita. Beidelit je pronađen kao dominantni mineral u tri od četiri istraživana uzorka, dok je u preostalom uzorku dominantan mineral bio montmorillonit. I gline i ostali sedimenti pronađeni u ovom bazenu su gornjomiocenske starosti. Gline su nastale iz piroklastičnog materijala za čije porijeklo nije bilo moguće odrediti detaljnije parametre.



Slika 12- Uzorak Šipovo

Zaloška gorica



Slika 13- Lokalitet Zaloška Gorica

Lokalitet Zaloška gorica se nalazi oko 3 km sjeverozapadno od grada Celja u Sloveniji (slika 13). Andezitni tufovi leže u tercijarnim sedimentima koji su po fauni uvršteni u oligocen, a nalaze se u sinklinali zajedno s kvartarnim sedimentima (Rihterišč, 1958). U krovini se nalaze litotamnijski vapnenci i konglomerati. Najkvalitetniji bentoniti se nalaze u gornjem dijelu tufa, koji je tamnije sive boje od ostatka sloja te je po sastavu montmorillonit s kvarcom i feldspatom. Bentonit s ovog lokaliteta je korišten u farmaceutskoj industriji, za ljevaonice je okarakteriziran kao srednje dobar materijal, a za dekolorizaciju kao odličan materijal (Držaj i Lukacs, 1968).



Slika 14- Uzorak Zaloška Gorica

Vranjska Banja



Slika 15- Lokalizet Vranjska Banja

Vranjska banja nalazi se 5 km istočno od grada Vranja, na krajnjem jugoistočnom dijelu Srbije (slika 15).

Serija na kojoj se nalazi ležište Vranjska Banja počinje piroklastitima, na koju je nastavljen član tufogeno-sedimentnog materijala koji je uzorkovan, a na koji se nastavlja još jedan sloj piroklastita s manjon veličinom vitroklasta od baznog sloja. Jasna linija razdvajanja nije definirana, a debljina sloja tufova iznosi 80- 300 m iako prema sjeveru, točnije prema rijeci Južnoj Moravi potpuno isklinjuje. Tufovi ovog člana su predstavljeni ljubičastim mikrokonglomeratima, tufitima i tufitičnim pješčenjacima čije vezivo čine matriks, vulkanski pepeo i glina. Detritus u ovim stijenama je većinom vulkanskog porijekla, a sadrži krupna zrna zonalnih feldspata, fragmente vulkanskog stakla, vulkanite te vrlo malo kvarca. Cijela serija vulkanoklastičnih materijala spada u gornji eocen. Osim eocenskih glina, u blizini su prisutne i miocenske naslage tufitnih glina, koje su nastale pretežno iz vulkanskog stakla, a javljaju se u dva sloja debljine 1,5-2 m. Ta dva sloja se protežu oko 6 km duž vranjskog tektonskog rova (Vukanović et al., 1977). Bentonite i tufove u okolini Vranjske Banje spominju i Simić et al. (2013) ali nema više informacija osim da se radi o glinama miocenske i eocenske starosti.



Slika 16- Uzorak Vranjska Banja

Metode istraživanja i priprema uzoraka

Metoda rendgenske difrakcije na praškastim uzorcima

Metoda rendgenske difrakcije je jedna od najučestalijih metoda određivanja minerala glina upravo zbog njihove male veličine čestica ($<2\text{ }\mu\text{m}$). Kod metode rendgenske difrakcije rendgenske zrake upadaju na kristal pod određenim kutom te dolaze u interakciju s elektronskim omotačem atoma u kristalnoj rešetci minerala. Pod određenim kutovima razlika između faza raspršenih zraka na susjednim mrežnim ravninama je cijeli broj valnih duljina, te zračenje izlazi pojačano. Kutovi pod kojim zrake upadaju su nam poznati, a instrument zabilježi intenzitet pojedinog zračenja pod pojedinim kutom. Pomoću Braggovog zakona možemo izračunati međumrežne razmake koji su karakteristični za svaki mineral čime ih je moguće identificirati. Intenzitet pojedinog zračenja ovisi o količini mineralne faze u uzorku.

Braggov zakon:

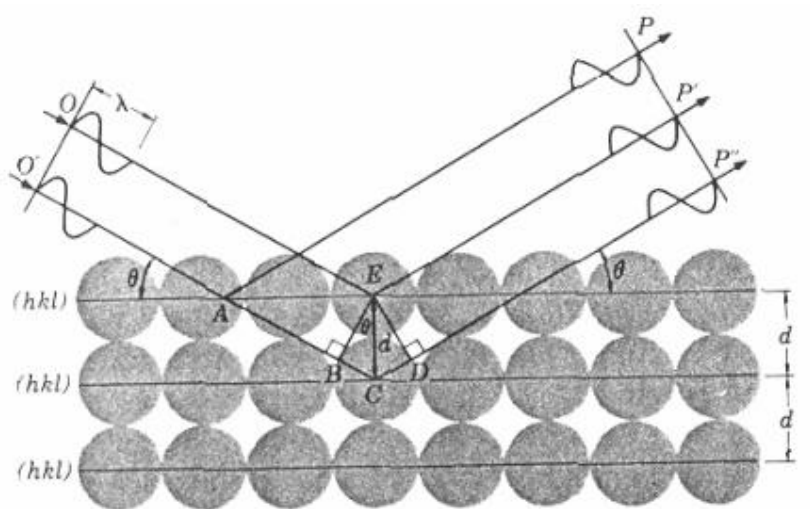
$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

d_{hkl} - međumrežni razmak ravnina

θ - kut upada rendgenskih zraka

λ - valna duljina rendgenskog zračenja

n - red difraktiranog zračenja(cijeli broj)



Slika 17- Prikaz difrakcijskog zračenja (preuzeto iz Azaroff, 1968)

Rendgenska difrakcija je provedena na Mineraloško-petrografskom zavodu PMF-a na uređaju Philips PW3040/60 X'Pert PRO koji kao izvor zračenja koristi bakrenu cijev koja je radila pod naponom od 40 kV i pri jakosti struje od 40 mA, a za analizu je korišteno $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ zračenje valne duljine 1,54178 Å. Određivan je mineralni sastav cjelokupnog uzorka, kao i sastav glinovite frakcije.

Priprema uzoraka za metodu rendgenske difrakcije

Mineralni sastav cjelokupnih uzoraka stijena određen je rendgenskom difrakcijom praha. Svaki uzorak pojedinačno je razlomljen na sitne fragmente (oko 0,5 cm u promjeru) te u ahatnom tarioniku smrvljen u prah. Potom se tim prahom cjelokupnog uzorka (WR-whole rock) napuni aluminijski nosač, pazeći pritom da površina uzorka bude glatka i u ravnini sa nosačem. Površinu uzorka ne smijemo previše pritiskati kako nebi dobili preferiranu orijentaciju pojedinih minerala. Takvi uzorci snimani su u rasponu od $4\text{--}65^\circ 2\theta$.

Kod minerala glina najviše razlika vidimo po bazalnim refleksima stoga se pripremaju orijentirani preparati sitne frakcije ($< 2\mu\text{m}$) pri čemu će bazalne plohe imati najviše intenzitete. Sitna glinena frakcija dobivena je centrifugiranjem razmuljenih uzoraka na centrifugi marke Tehnica / Centric 322A. Uzorci su centrifugirani na 1000 rpm (okretaja u minuti) 2 minute i 6 sekundi. Proces centrifugiranja je zbog flokulacije u razmuljenim uzorcima ponavljan nekoliko desetaka puta kako bi se dobilo dovoljno sitne frakcije ne samo za metodu rendgenske difrakcije već i za ostale metode. Ostatak frakcije koji je ostao nakon nakapavanja za metodu rendgenske difrakcije ostavljen je na sušenje kako bi se koristio za druge metode istraživanja.

Postavke centrifuge određeni su prema Stokesovom zakonu o česticama koje tonu u fluid konstantne viskoznosti. Brzina tonjenja čestica (v) izražena prema Stokesovom zakonu:

$$v = \frac{g(\rho_p - \rho_f) * D^2}{18\eta}$$

pri čemu je g ubrzanje sile teže, η viskoznost fluida, ρ_p gustoća čestice, ρ_f gustoća fluida a D promjer jedinice.

Ono što nas najčešće zanima je vrijeme (t) potrebno da neka čestica nekom brzinom prijeđe visinu nekog stupca (h), koje dobivamo formulom:

$$t = \frac{18\eta h}{g(\rho_p - \rho_f) * D^2}$$

Konačno vrijeme centrifugiranja ovisi o parametrima samog stroja za centrifugiranje nakon čega se oni kombiniraju sa Stokesovim zakonom. Točno vrijeme centrifugiranja određeno je uz pomoć programa Centrifuge 2.09.93. (Krumm, 1994)



Slika 18 - Opis programa Centrifuge i postavke parametara. (Krumm, 1994)

Frakcija manja od $2\mu\text{m}$ zaostane u kiveti u 4 cm visokom stupcu između označenih linija te se pomoću šprica prebaci u staklene čaše. Sitna frakcija se potom nakapava na prethodno matirana stakalca kako bi frakcija bolje prijanjala na staklenu plohu.

Da bi mogli razlikovati minerale glinama uzorke smo nakon snimanja na zraku sušenih preparata ostavili preko noći u eksikator sa etilen-glikolom te sutradan ponovno snimili u rasponu od $4\text{--}65^{\circ}2\theta$. Nakon toga su preparati zagrijani prvo na 400°C a potom i na 550°C te poslije svakog zagrijavanja snimljeni u rasponu od $2\text{--}20^{\circ}2\theta$ kako bi vidjeli pomake bazalnih maksimuma koji nam govore o kojem je mineralu glina riječ (Starkey et al. 1984).

Minerale grupe smektita je teško razlikovati XRD analizom na praškastim uzorcima zbog čega smo uzorke podvrgli Greene-Kelly testu: snimanje XRD difrakcije uzoraka zasićenih glicerolom. Dioktaedarski montmorillonit za razliku od dioktaedarskih beidelita i trioktaedarskih smektita stvara naboj zamjenama kationa u oktaedarskoj mreži. Djelovanjem litijevog klorida na uzorak, litijevi kationi zapunjavaju praznine u oktaedarskoj mreži što uravnotežuje naboj. Zbog toga kod kasnijeg zasićivanja glicerolom montmorillonit ne bubri dok na preostale minerale litijevi kationi ne djeluju i time ti minerali zasićivanjem glicerolom bubre (Šrodoň, 1980).

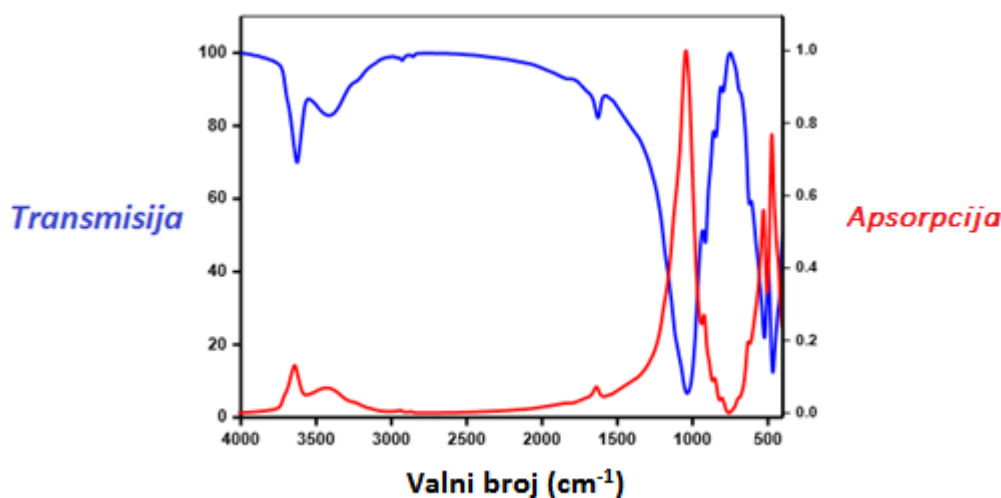
Pomoću analitičke vage odvagano je po 200 mg svakog uzorka u plastične kivete. U svaku kivetu uliveno je po 30 ml 3M otopine LiCl koja će zasiti frakciju. Kivete su ostavljene preko noći na vibracijskoj mješalici. Sljedeći dan uzorci su centrifugirani na 3500 rpm 15 minuta. Tekućina zaostala centrifugiranjem je dekantirana, a talogu je dodano 20 ml 80%-vol etanola, talog je dobro izmješšan sa etanolom te centrifugiran na 3500 rpm 7 minuta. Postupak ispiranja etanolom je ponovljen tri puta, nakon čega je suspenzija nakapana na prethodno matirana stakalca. Nakon sušenja na zraku dobiveni su orijentirani preparati koji su potom snimljeni, a nakon toga i žareni na 200°C na 2h i ponovno snimljeni. Na filter papir je nanesen glicerol te su preparati prislonjeni uzorkom prema filter papiru koji je ostavljen na zasićenje. Nakon 24 sata višak glicerola je pažljivo obrisano a uzorci snimljeni.

IR spektroskopska metoda

IR spektroskopska analiza se često koristi kod istraživanja minerala glina, iako se koristi za istraživanja širokog spektra materijala. Kao analiza je komplementarna XRD analizi. IR spektroskopska metoda je brza i jeftina, a dobiveni IR spektri karakteristični su za svaki mineral glina (Madejova i Komadel, 2001.)

Ova spektroskopska metoda se zasniva na interakciji IR elektromagnetskih zračenja sa nekim materijalom, to jest sa vibracijom pojedine veze u molekuli. Energija pobuđivanja interakcije koja se koristi u ovoj metodi je infracrveni spektar elektromagnetskog zračenja, koji se nalazi između mikrovalova i vidljivog spektra na valnom broju od $10\text{--}12500\text{ cm}^{-1}$. Veze između atoma u molekulama imaju karakterističnu vibraciju ovisno o kojim se molekulama radi, dok IR zračenje ima karakterističnu vibraciju ($0\text{--}60\text{ kJ/mol}$). IR zračenje je apsorbirano samo onda kada u interakciji sa molekulom vezu između atoma dovede u više vibracijsko stanje (Madejova et al., 2011).

Spektri pokazuju količinu interakcija između IR zraka ili uzorka kao funkciju valne duljine odnosno frekvencije ili valnog broja, a maksimumi su posljedica rastezanja (ν) i deformacije (δ) unutar molekulskih veza.



Slika 19- Na slici je prikazan tipičan IR spektar, modificirano prema Madejova (2013)

Veza između transmisije i apsorpcije na spektrima prikazana je na slici 19, a objašnjena je formulama:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad A = \log \frac{I_0}{I} = -\log(T)$$

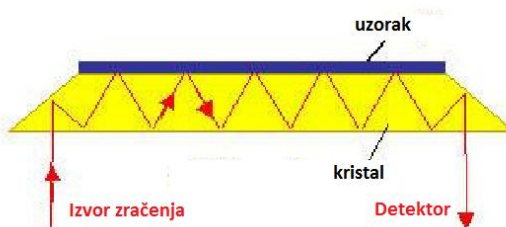
gdje je I_0 početna IR zraka, a I zraka koja dolazi do detektora nakon interakcije (Madejova, 2013).

Ovisno koji materijal istražujemo ovom metodom ovisi i hoćemo li koristiti transmisijske ili refleksijske tehnike. Za proučavanje minerala glina najvažnije tehnike snimanja su one u srednjem području IR spektra, MIR (middle infrared region), u rasponu od $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Tehnika koja se pokazala najboljom i najdetaljnijom za očitavanje IR spektra je FTIR (Fourier Transform IR). FTIR infracrvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom je instrument koji sve frekvencije snima istovremeno, a dobiveni interferogrami se kompjuterski obrađuju ovisno o frekventnom području koji nas zanima. Osim u srednjem djelu IR spektra, za proučavanje minerala glina se koristi i bliski dio IR spektra, NIR (Near Infrared Region), sa valnim brojevima od $12500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Snimanja minerala glina u NIR spektru pokazuju strukturne OH^- skupine i količinu H_2O u međumrežnim ravninama. Sve tehnike IR spektroskopskog snimanja izvršena su na uređaju Nicolet 6700 FTIR (slika 20).



Slika 20- Nicolet 6700 FTIR

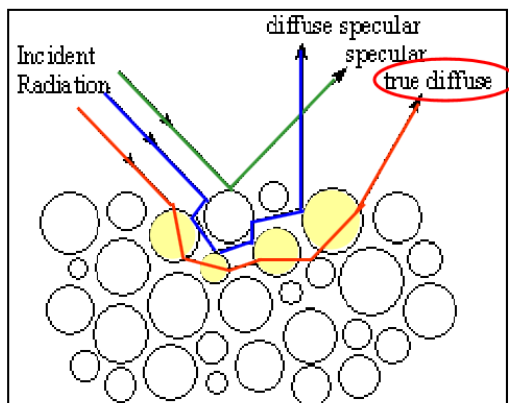
Tehnike koje su korištene u MIR su pastile KBr-a kao transmisijiska i ATR (attenuated total reflectance) kao refleksijska tehnika. Kod snimanja KBr tehnikom IR zraka prolazi kroz KBr raspršivač zraka. Potom zraka prolazi kroz pastilu gdje se dio zračenja apsorbira, a zračenje koje nije apsorbirano dolazi do detektora. Snimanje ATR tehnikom se obavlja tako da se na površinu kristala stavi mala količina praha uzorka, taj se prah pritisne kako bi što bolje prijanjao uz kristal te se potom IR zraka pusti kroz kristal gdje se zraka probija do molekula u uzorku i potom se reflektira u detektor (Madejova, 2013).



Slika 21- princip rada ATR tehnike. Preuzeto iz Madejova (2013)

U NIR području snimanja uzorci su snimani DRIFT tehnikom (Diffuse reflectance infrared Fourier transform) koja zahtjeva vrlo jednostavnu pripremu uzoraka. Uzorci u obliku praha se

stavljaju na metalni predložak te se površina uzorka nježno zaravna. IR zraka upada pod određenim kutem, prolazi kroz molekule u uzorku gdje dolazi do difuzije, nakon čega zraka dolazi do detektora. Ovi uzorci su snimani u rasponu od $11000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.



Slika 22- Princip rada DRIFT tehnike. Preuzeto iz Madejova (2013)

Priprema uzoraka za IR spektroskopska snimanja

Za izradu KBr pastila za MIR snimanje na analitičkoj vagi je odvagano po 1 mg uzorka i 200 mg KBr. Potom su odvagani sastojci homogenizirani u ahatnom tarioniku te pomoću hidraulične preše pritisnuti do 10 bar-a kako bismo dobili pastilu promjera 13 mm i debljine oko 1 mm. Takva se pastila umeće u adapter koji stavljamo u IR uređaj netom prije snimanja. Prije snimanja svakog uzorka snima se pozadinsko zračenje, kako bismo utvrdili da uređaj ili prostor unutar istog nije kontaminiran prethodnim snimanjem ili otvaranjem. Ako nakon snimanja intenzitet nije između 0,8 i 1,4 snimanje ponavljamo tako što istu pastilu zdrobimo u ahatnom tarioniku te napravimo novu od istog uzorka. Razlog lošeg intenziteta je korištenje jako male količine uzorka zbog čega nekad ne dobijemo dovoljno precizan spektrogram, pa takvo snimanje nije uzeto u obzir. Kako se radi o mineralima glina, ovo mjerenje smo ponovili nakon što smo već snimljene pastile ostavili preko noći na 130°C kako bi ispario višak vode. Takvi su uzorci snimani pod posebnim uvjetima unutar uređaja, u koji je pušten suhi zrak kako tokom snimanja uzorak ne bi preuzeo vlagu iz zraka. Kod snimanja uzoraka u obliku KBr pastila korišten je KBr raspršivač zraka i DTGS KBr detektor za MIR snimanja.

ATR tehnika snimanja je nešto jednostavnija od tehnike KBr- pastila. Uzorak usitnimo u ahatnom tarioniku te ga spatulom prebacimo na površinu kristala koji se nalazi na okruglom nosaču. Nakon što blago zaravnamo površinu, uzorak pritisnemo za to predviđenim vijkom koji se nalazi iznad nosača. Uzorak pritišćemo uz kristal kako bi kontakt između kristala i uzorka bio što bolji. Prije svakog snimanja pažljivo obrišemo površinu kristala pazeći da nije ostalo prethodno snimanog uzorka. Snimanja se obavljaju na posebno adaptiranom priključku za ATR tehniku snimanja. ATR tehnika nije odrađena na svim uzorcima već samo na uzorku Divoselo kako bi pokazali sličnost podataka i shvatili princip rada ove tehnike.

DRIFT tehnika snimanja koristi CaF_2 raspršivač IR zračenja, i PbSe detektor kod NIR dijela spektra. Uzorke koje koristimo za DRIFT tehniku zdrobimo u ahatnom tarioniku, pa špatulom stavimo na za uzorak predviđeni dio nosača te zagladimo. Nosač na sebi ima zrcalo, koje prije svakog snimanja umetnemo kako bi uređaj snimio pozadinsko zračenje, a tek onda snimamo naš uzorak.

Snimanja na IR spektrometru i obrada snimljenih spektara odrađeni su na Institutu za anorgansku kemiju, Slovačke akademije znanosti u Bratislavi pod stručnim vodstvom dr.sc. Jane Madejove.

Metoda termičke analize

Termička analiza jedna je od najstarijih analiza korištenih za karakterizaciju minerala glina. Svi raniji eksperimenti sa zagrijavanjem raznih ruda doveli su do zaključka da temperatura potrebna da se neka ruda rastali ovisi o sastavu stijene (Paterson i Swaffield, 1987). Za razliku od XRD analize, koja je komplementarna termičkoj analizi, termička analiza traži razlike u mineraloškoj kompoziciji i strukturi, što je značajno kod minerala glina koji mogu sadržavati vodu i u strukturi i u međumrežnim prostorima.

Termička analiza je definirana kao izmjereno svojstvo materijala ili njegova reakcija kao funkcija temperature u kontroliranom sustavu. Ova definicija pokriva sve tehnike termičkih analiza.

Diferencijalna termička analiza je analiza kojom u kontroliranom temperaturnom programu mjerimo razliku između temperatura istraživanog i standardnog uzorka. Rezultati analize prikazani su grafičkim prikazom gdje je na ordinatnoj osi prikazana temperaturna razlika, a na apscisi temperaturna skala. Maksimumi prikazuju egzotermne reakcije a minimumi endotermne reakcije (Paterson i Swaffield, 1987).

Termogravimetrija je termička metoda kod koje se zagrijavanjem materijala u kontroliranim uvjetima mjeri promjena mase uzorka. Grafički prikaz analize je krivulja koja prikazuje promjenu mase koja je prikazana na ordinatnoj osi, dok apscisa ima temperaturnu ljestvicu. Krivulja se nakon snimanja derivira da se može koristiti istovremeno i DTG krivulja.

Sličnost i kompatibilnost tehnika termičkih analiza dopušta njihovo međusobno kombiniranje kako bi rezultati bili ujednačeniji i točniji (Paterson i Swaffield, 1987).

Priprema uzoraka za termičku analizu

Uzorci su u ahatnom tarioniku smrvljeni u prah te je odvagano po 20 mg svakog uzorka. Termičku analizu odradio je prof. Dr. Sc. D. Cinčić na Kemijskom odsjeku PMF-a u Zagrebu.

Kemijska analiza

Određivanje kapaciteta kationske izmjene

Kapacitet kationske izmjene ili CEC je količina kationa nekog minerala glina koja se može zamijeniti sa kationima iz okoline pri određenim pH uvjetima. CEC ovisi o vrsti izmjenjivih kationa, veličini čestica, temperaturi, a zamjena kationa kao posljedica izomorfne supstitucije može biti i u tetraedarskoj i u oktaedarskoj mreži sloja. CEC se mjeri u neutralnim uvjetima, oko pH 7, kako bi postigli da se svi izmjenjivi kationi zamjene sa željenim kationima koji se mjere. CEC se odredio pomoću amonijeve elektrode direktno iz otopine. Ovom metodom izmjereni se amonijevi kationi otopljeni u vodi, tj. amonijev plin koji reagira sa OH⁻ skupinom iz dodanog NaOH. Mjeri se količina amonijevih kationa koji prolaze u obliku plina kroz hidrofobnu membranu elektrode gdje se ponovo pretvaraju u amonijeve katione čija se koncentracija izmjeri preko razlike u koncentraciji kationa u elektrodi. CEC potom računamo formulom:

$$CEC = \frac{[NH_4] \left(\frac{mol}{l} \right) * 0,1 * 5 * 1000 * 100}{m(uzorka)}$$

Kapacitet kationske izmjene je izražen u miliekvivalentima na 100 g (meq/100g) (Bergaya i Vayer, 1997). Određivanja CEC-a izvršena su po Cocheme-u u laboratoriju Mineraloško-petrografskog zavoda PMF-a.

Kapacitet kationske zamjene izvršen je na cjelokupnom uzorku (whole rock). Komadić uzorka je zdrobljen u ahatnom tarioniku i ostavljen na sušenju 48 h na 103°C. Potom je analitičkom vagom odvagano 1 g uzorka te je uzorak prebačen u plastičnu kivetu za centrifugiranje. Potom je u svaku kivetu uzorku dodano po 30 ml 1M otopine amonij acetata koji je dobro ručno promješano sa uzorkom (miješanje barem 1 min). Potom su kivete stavljene u centrifugu, 15 minuta na 3500 rpm. Zaostala tekućina je dekantirana, a postupak zasićivanja amonijevim ionom ponovljen još dva puta. Nakon zasićivanja uzorak je tri puta ispiran 80%vol etanolom tako što je u kivetu dodano 20 ml etanola, izmješano ručno 1 min i centrifugirano 15 min na 3500 rpm. Nakon ispiranja etanolom uzorak je ostavljen 24 sata.

Sljedeći dan u kivete sa zasićenim glinama je dodano po 30 ml otopine 10%-tež KCl-a. Nakon što su kivete ručno izmješane (homogenizirane) centrifugirane su 7 min na 3500 rpm, odvojena tekućina je prebačena u odmjernu tikvicu od 100 ml. Postupak od dodavanja KCl-a

ponovljen je još dva puta. Talog iz kiveta je bačen, a u odmjerne tikvice je dodana 10%-tež otopina KCl do volumena od 100 ml. Potom je u odmjerne tikvice od 50 ml pomoću pipeta izvađeno po 10 ml tako priređene otopine te su tikvice nadopunjene destiliranom vodom. Netom prije mjerenja koncentracije NH_4^+ odgovarajućom elektrodom, u čašu sa uzorkom je dodano 0,5 ml 10M otopine NaOH.

Kemijska analiza

Kemijska analiza je najstarija metoda kojom su proučavani minerali glina, iako se struktura minerala glina ne može odrediti samo na temelju kemijske analize. Ipak, kako bi se odredio točan broj kationa kemijska analiza je presudna. U ovom radu radimo sa bentonitima koji mogu imati dioktaedarske i trioktaedarske minerale glina, a izračun kationa u oktaedarskom sloju dat će odgovor o kakvim se mineralima glina radi (Bain i Smith, 1987).

Kemijska analiza provedena je u laboratorijima tvrtke AcmeAnalyticalLabs, Kanada. Oksidi glavnih elemenata određivani su ICP-ES metodom nakon taljenja s $\text{LiBO}_2/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ te otapanja u razrijeđenoj dušičnoj kiselini. Dio mikroelemenata određivan je ICP-MS metodom nakon što su uzorci pripremljeni na isti način kao i kod analize makro sastojaka. Drugi dio mikroelemenata (Au, Ag, As, Bi, Cd, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl i Zn) određivan je također ICP-MS metodom, ali nakon otapanja u zlatotopci. Ugljik i sumpor određeni su na Leco analizatoru, dok je gubitak žarenjem određen vaganjem nakon žarenja uzorka na 1000°C .

Priprema uzoraka za kemijsku analizu

U ahatnom tarioniku smrvljeni su cjelokupni (WR) uzorci, dok je centrifugiranjem odvojena frakcija glina $<2\ \mu\text{m}$. Pomoću analitičke vage odvagano je po 5 g svakog uzorka koji je potom poslan u kemijski laboratorij u Kanadu.

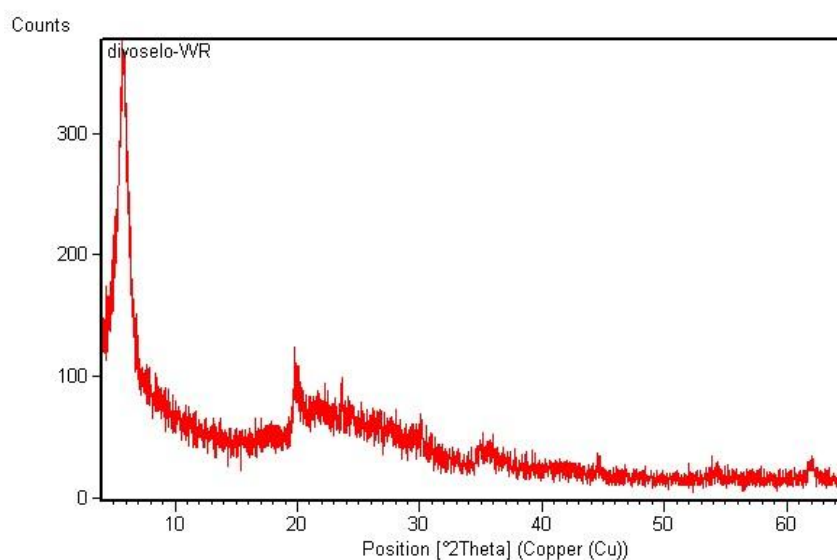
Rezultati istraživanja

Rezultati rendgenske difrakcije

Rezultati rendgenske difrakcije cjelokupnih uzoraka (WR)

Snimljeni rengenogrami cjelokupnih uzoraka(WR) prikazani su slikama 23-29, dok je mineralni sastav prikazan u tablicama 2-8. Indeksi hkl su određeni prema Brown (1961).

Rengenogram uzorka Divoselo (slika 23) pokazuje dvokomponentni sastav kod cjelokupnog uzorka koji sastavom odgovara montmorillonitu, dok se u maloj količini pojavljuje i plagioklas (tablica 2).

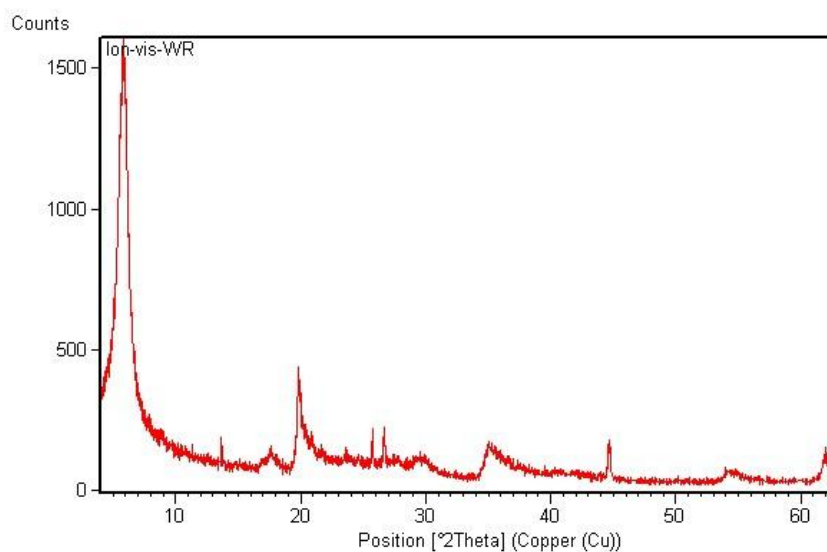


Slika 23- Rengenogram cjelovitog uzorka Divoselo

Tablica 2- Rendgenogramski podatci za cjeloviti uzorak Divoselo

| $^{\circ}2\theta$ | $d(\text{\AA})$ | $I_{\text{rel}}(\%)$ | Mineral | h | k | L |
|-------------------|-----------------|----------------------|----------------|---|---|---|
| 5.77 | 15.3077 | 100 | Montmorillonit | 0 | 0 | 1 |
| 19.85 | 4.4721 | 20 | Montmorillonit | 1 | 1 | 1 |
| 23.63 | 3.7645 | 26 | Plagioklas | | | |
| 35.14 | 2.5536 | 14 | Montmorillonit | 1 | 3 | 1 |
| 44.55 | 2.0338 | 8 | Al- nosač | | | |
| 54.25 | 1.6909 | 5 | Montmorillonit | 3 | 1 | 1 |
| 61.99 | 1.4956 | 5 | Montmorillonit | 0 | 6 | 0 |

Uzorak Lončarski Vis na rengenogramu cjelokupnog uzorka (slika 24) pokazuje kako u sastavu nalazimo montmorillonit kao dominantni mineral, dok u sastavu pojavljuje i nešto kvarca (tablica 3).

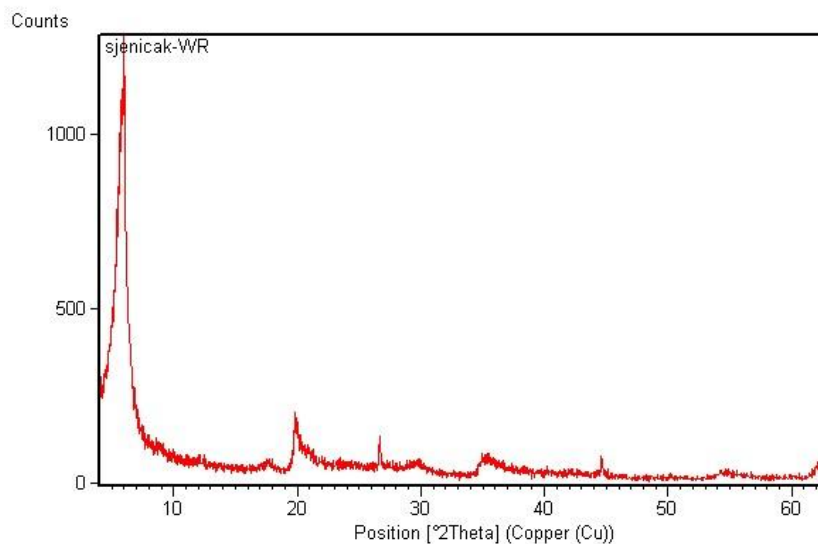


Slika 24- Rengenogram uzorka Lončarski Vis WR

Tablica 3- Rengenogramski podatci za cjeloviti uzorak Lončarski Vis

| °2θ | d(Å) | I_{rel}(%) | Mineral | h | k | L |
|------------|-------------|---------------------------|----------------|----------|----------|----------|
| 5.82 | 15.1847 | 100 | Montmorillonit | 0 | 0 | 1 |
| 17.59 | 5.0405 | 4 | Montmorillonit | 0 | 0 | 3 |
| 19.81 | 4.4800 | 26 | Montmorillonit | 1 | 1 | 1 |
| 25.75 | 3.4597 | 10 | | | | |
| 26.67 | 3.3421 | 11 | Kvarc | 1 | 0 | 1 |
| 29.67 | 3.0103 | 4 | Montmorillonit | 0 | 0 | 5 |
| 35.02 | 2.5622 | 9 | Montmorillonit | 1 | 3 | 1 |
| 44.65 | 2.0291 | 11 | Al- nosač | | | |
| 54.08 | 1.6956 | 3 | montmorillonit | 3 | 1 | 1 |
| 61.88 | 1.4981 | 7 | Montmorillonit | 0 | 6 | 0 |

Rendgenogram uzorka Sjeniĉak (slika 25) u cjelovitom uzorku pokazuje vrlo mali broj intenziteta (tablica 4) i maksimumi su relativno űiroki. Sastavom je cjeloviti uzorak gotovo monomineralan, s montmorillonitom kao dominantnim mineralom, dok se u uzorku pojavljuje i kvarc.

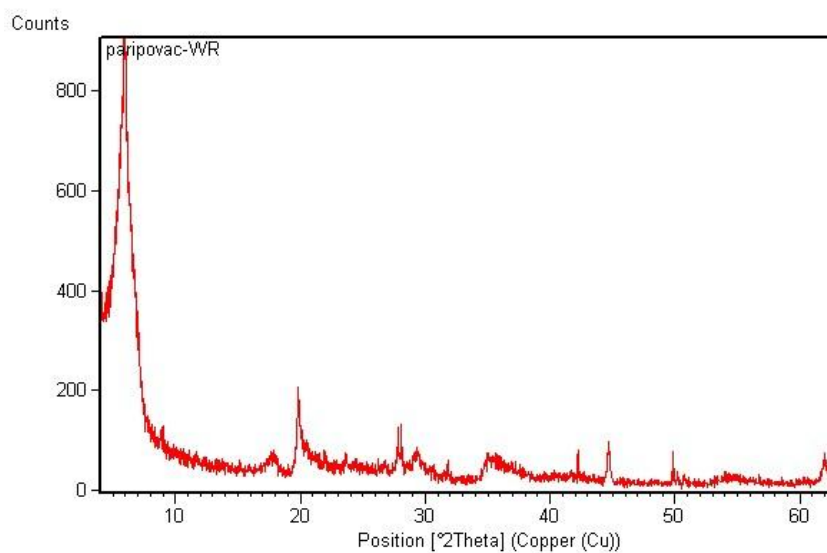


Slika 25- Rendgenogram uzorka Sjeniĉak WR

Tablica 4- Rendgenogramski podatci za cjeloviti uzorak Sjeniĉak

| °2θ | d(Å) | I_{rel}(%) | Mineral | h | K | L |
|------------|-------------|---------------------------|----------------|----------|----------|----------|
| 6.00 | 14.7208 | 100 | Montmorillonit | 0 | 0 | 1 |
| 17.59 | 5.0395 | 1 | Montmorillonit | 0 | 0 | 3 |
| 19.81 | 4.4815 | 10 | Montmorillonit | 1 | 1 | 1 |
| 26.66 | 3.3431 | 7 | Kvarc | 1 | 0 | 1 |
| 29.67 | 3.0106 | 2 | Montmorillonit | 0 | 0 | 5 |
| 44.62 | 2.0304 | 4 | Al- nosaĉ | | | |
| 62.05 | 1.4945 | 3 | Montmorillonit | 0 | 6 | 0 |

Uzorak Paripovac na rendgenogramu (slika 26) cjelovitog uzorka sadrži montmorillonit kao glavni mineral te plagioklase u manjoj količini (tablica 5).

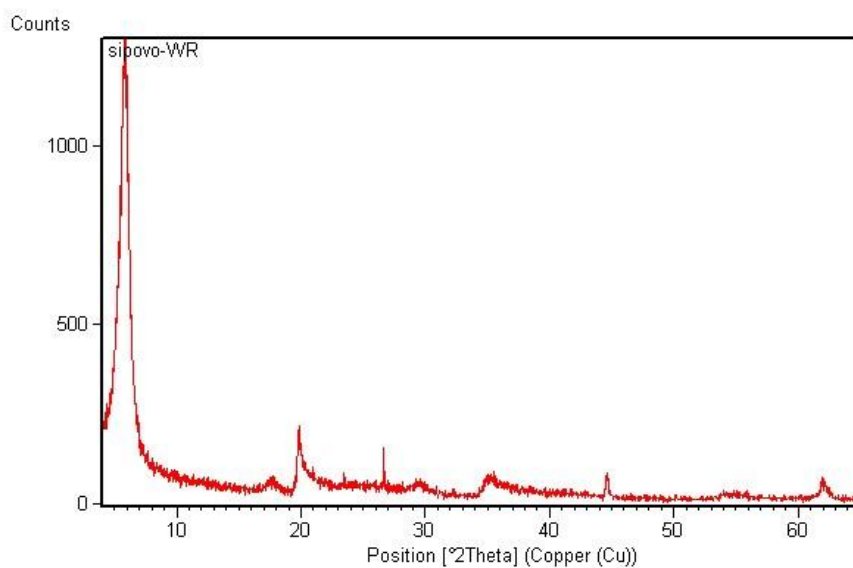


Slika 26- Rengenogram za uzorak Paripovac WR

Tablica 5- Prikaz maksimuma za uzorak Paripovac

| °2θ | d(Å) | I_{rel}(%) | Mineral | h | k | L |
|------------|-------------|---------------------------|----------------|----------|----------|----------|
| 5.97 | 14.7912 | 100 | Montmorillonit | 0 | 0 | 1 |
| 17.79 | 4.9839 | 5 | Montmorillonit | 0 | 0 | 3 |
| 19.84 | 4.4748 | 23 | Montmorillonit | 1 | 1 | 1 |
| 28.05 | 3.1802 | 16 | Plagioklas | | | |
| 29.39 | 3.0381 | 6 | Montmorillonit | 0 | 0 | 5 |
| 34.93 | 2.5684 | 6 | Montmorillonit | 1 | 3 | 0 |
| 42.22 | 2.1402 | 7 | Plagioklas | | | |
| 44.68 | 2.0280 | 10 | Al- nosač | | | |
| 49.82 | 1.8287 | 9 | Montmorillonit | h | k | 0 |
| 61.93 | 1.4970 | 7 | Montmorillonit | 0 | 6 | 0 |

Rendgenogram za uzorak Šipovo cjelovitog uzorka (slika 27) sadrži montmorillonit kao dominantan mineral te tragove kalcita i kvarca (tablica 6).

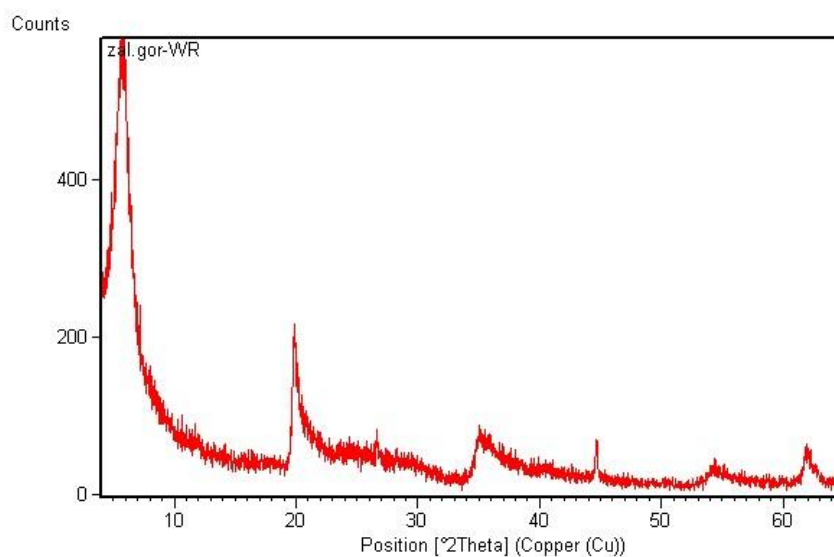


Slika 27- Rendgenogram za uzorak Šipovo WR

Tablica 6- Prikaz maksimuma cjelovitog uzorka Šipovo

| °2θ | d(Å) | I_{rel}(%) | Mineral | h | k | L |
|------------|-------------|---------------------------|----------------|----------|----------|----------|
| 5.80 | 15.2130 | 100 | Montmorillonit | 0 | 0 | 1 |
| 17.68 | 5.0140 | 2 | Montmorillonit | 0 | 0 | 3 |
| 19.81 | 4.4811 | 14 | Montmorillonit | 1 | 1 | L |
| 23.51 | 3.7836 | 5 | Kalcit | | | |
| 26.65 | 3.3449 | 10 | Kvarc | 1 | 0 | 1 |
| 29.42 | 3.0354 | 2 | Kalcit | 1 | 0 | 4 |
| 35.01 | 2.5627 | 4 | Montmorillonit | 1 | 3 | I |
| 44.61 | 2.030 | 5 | Al- nosač | | | |
| 53.99 | 1.6984 | 2 | Montmorillonit | 3 | 1 | I |
| 55.97 | 1.6429 | 1 | Montmorillonit | 1 | 5 | I |
| 61.95 | 1.4965 | 4 | Montmorillonit | 0 | 6 | 0 |

Rendgenogram za uzorak Zaloška gorica WR (slika 28) u svom sastavu sadrži montmorillonit te nešto kvarca (tablica 7).

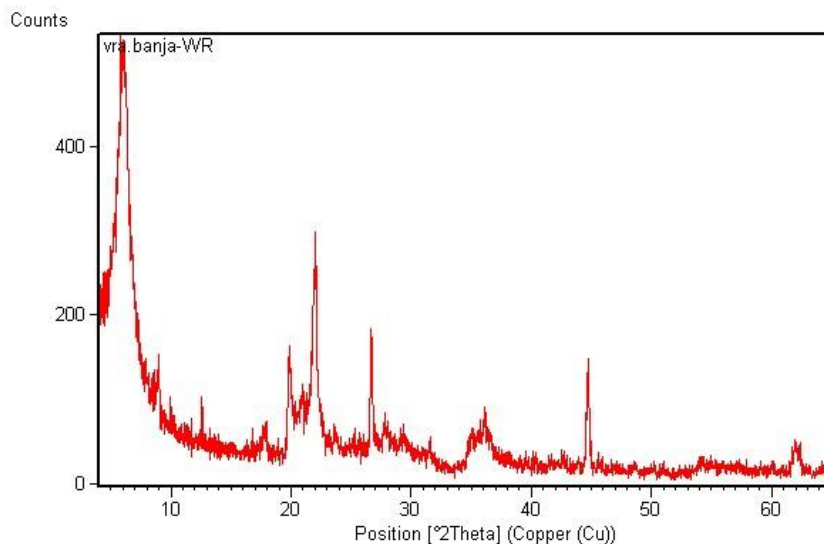


Slika 28- Rendgenogram uzorka Zaloška Gorica WR

Tablica 7- Prikaz maksimuma cjelovitog uzorka Zaloška Gorica

| 2θ | $d(\text{\AA})$ | $I_{\text{rel}}(\%)$ | Mineral | h | k | L |
|-----------|-----------------|----------------------|----------------|---|---|---|
| 5.91 | 14.9402 | 100 | Montmorillonit | 0 | 0 | 1 |
| 19.85 | 4.4728 | 46 | Montmorillonit | 1 | 1 | 1 |
| 26.68 | 3.3411 | 7 | Kvarc | 1 | 0 | 1 |
| 35.03 | 2.5610 | 16 | Montmorillonit | 1 | 3 | 1 |
| 35.54 | 2.5255 | 20 | Montmorillonit | 0 | 2 | 1 |
| 44.67 | 2.0285 | 12 | Al-nosač | | | |
| 54.04 | 1.6967 | 4 | Montmorillonit | 3 | 1 | 1 |
| 54.31 | 1.6891 | 9 | Montmorillonit | 1 | 5 | 1 |
| 61.91 | 1.4974 | 11 | Montmorillonit | 0 | 6 | 0 |

Uzorak Vranjska Banja na rendgenogramu WR uzorka (slika 29) sadrži minerale cristobalit, illit, kvarc, te u najvećem udjelu montmorillonit. Budući da montmorillonit, illit i cristobalit imaju maksimume na istim ili sličnim $^{\circ}2\theta$, neki maksimumi pripadaju više nego jednom mineralu (tablica 8).



Slika 29- Rengenogram za uzorak Vranjska Banja

Tablica 8- prikaz maksimuma za uzorak Vranjska Banja

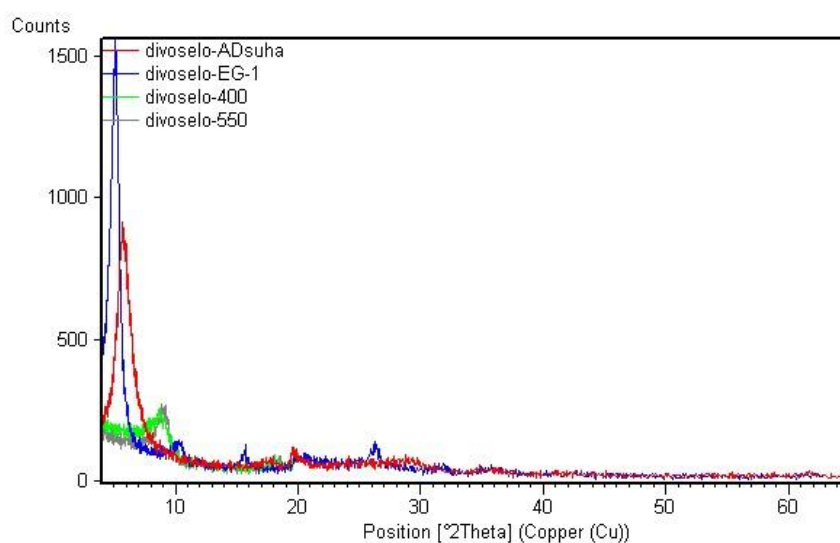
| $^{\circ}2\theta$ | $d(\text{\AA})$ | $I_{\text{rel}}(\%)$ | Mineral | H | k | l |
|-------------------|-----------------|----------------------|---------------------------------------|---|---|---|
| 6.15 | 14.3616 | 100 | Montmorillonit | 0 | 0 | 1 |
| 8.92 | 9.9113 | 13 | Illit | 0 | 0 | 1 |
| 17.83 | 4.9737 | 8 | Illit, Montmorillonit | | | |
| 19.84 | 4.4745 | 36 | Illit, Montmorillonit | | | |
| 22.05 | 4.0306 | 66 | Cristobalit | | | |
| 26.68 | 3.3404 | 46 | Kvarc | 1 | 0 | 1 |
| 27.72 | 3.2177 | 10 | Illit | | | |
| 31.49 | 2.8403 | 6 | Illit, Cristobalit | | | |
| 35.05 | 2.5597 | 12 | Montmorillonit, Cristobalit | | | |
| 36.12 | 2.4865 | 17 | Illit, Cristobalit, Montmorillonit | | | |
| 44.69 | 2.0274 | 35 | Al- nosač | | | |
| 54.37 | 1.6874 | 3 | Illit, Cristobalit, Montmorillonit | | | |
| 62.01 | 1.4953 | 10 | Montmorillonit | 0 | 6 | 0 |

Rezultati sitne frakcije

Rezultati nam pokazuju rendgenograme orijentiranih preparata sitne frakcije sušenih na zraku (AD), potom zasićene etilen glikolom (EG) te grijanih prvo na 400°C, a potom na 550°C i zatim snimane u rasponu od 2-65°θ.

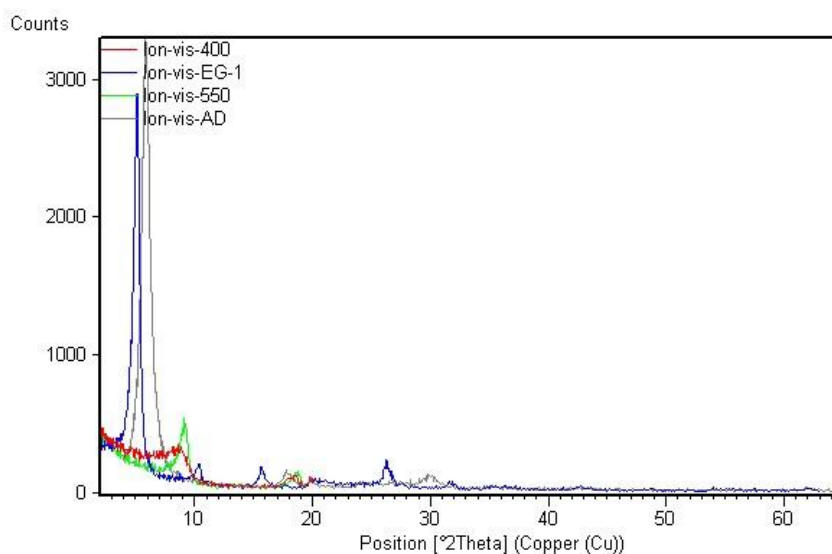
Svi uzorci kod zasićivanja etilen glikolom pokazuju pomak 001 maksimuma prema višim $d(\text{\AA})$ vrijednostima. Zagrijavanjem na 400 odnosno 550°C na svim uzorcima dolazi do pomaka maksimuma prema 10 Å.

Uzorak Divoselo



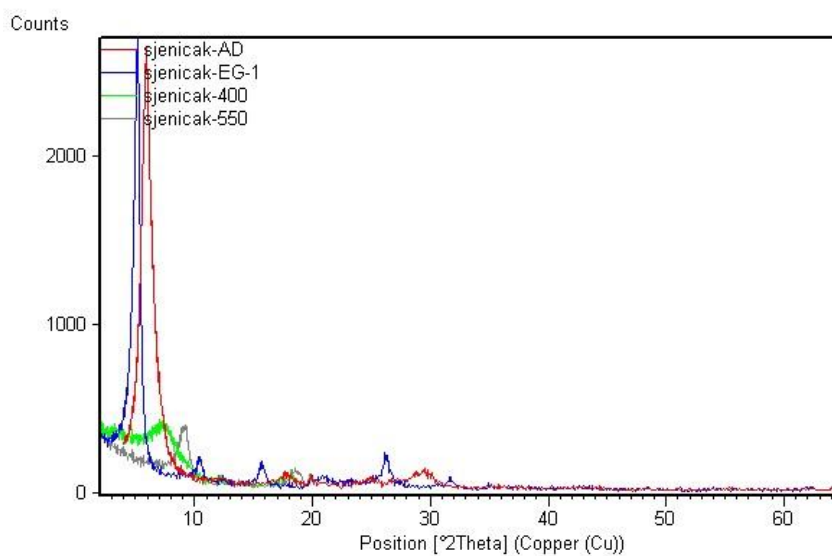
Slika 30- Usporedba rengenograma sitne frakcije uzorka Divoselo

Uzorak Lončarski Vis



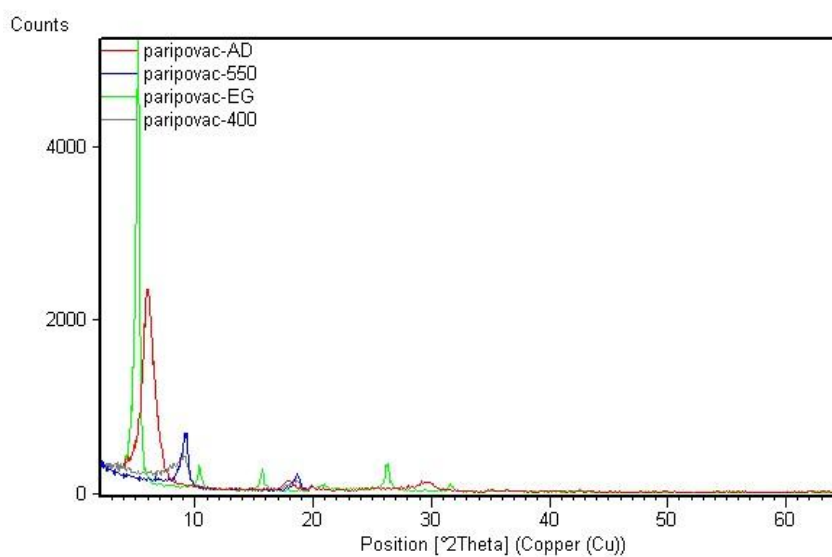
Slika 31- Usporedba rengenograma sitne frakcije uzorka Lončarski Vis

Uzorak Sjeničak



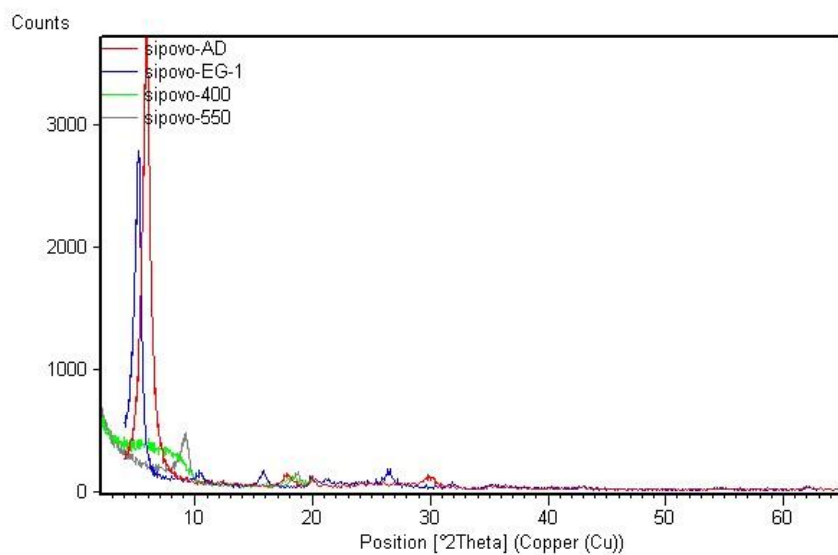
Slika 32- Usporedba rengenograma sitne frakcije uzorka Sjeničak

Uzorak Paripovac



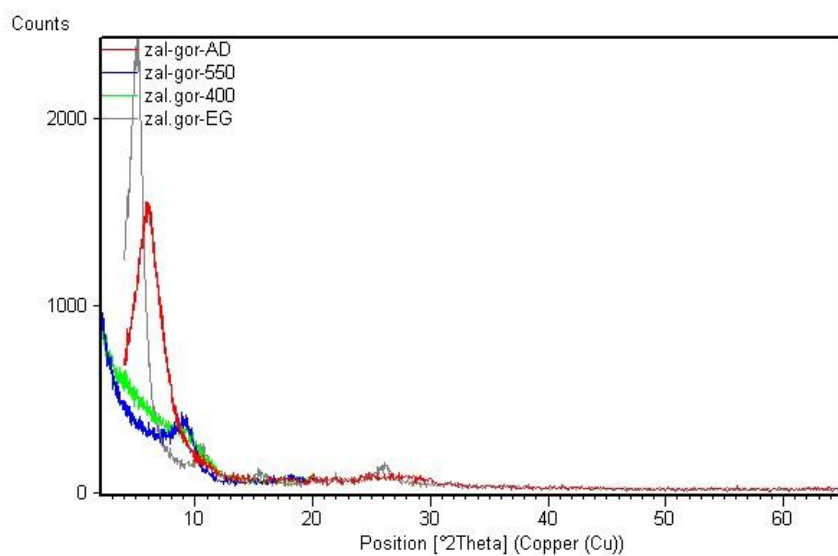
Slika 33- Usporedba rengenograma sitne frakcije uzorka Paripovac

Uzorak Šipovo



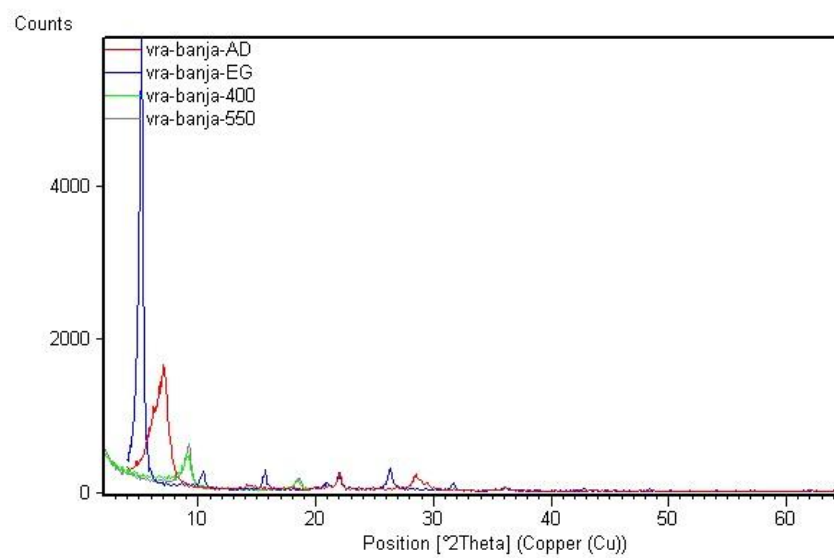
Slika 34- Usporedba rengenograma sitne frakcije uzorka Šipovo

Uzorak Zaloška Gorica



Slika 35- Usporedba rengenograma sitne frakcije uzorka Zaloška Gorica,

Uzorak Vranjska Banja



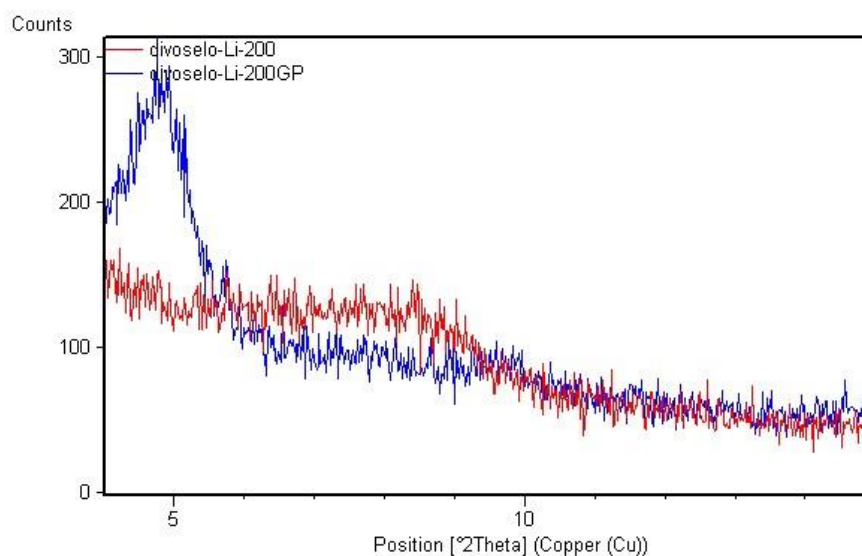
Slika 36- Usporedba rengenograma sitne frakcije uzorka Vranjska Banja

Rezultati Greene-Kelly testa

Kako bi što točnije odredili minerale glina u uzorcima rađen je Greene-Kelly test. Uspoređivani su uzorci zasićeni litijem te žareni na 200°C prije i poslije zasićivanja glicerolom.

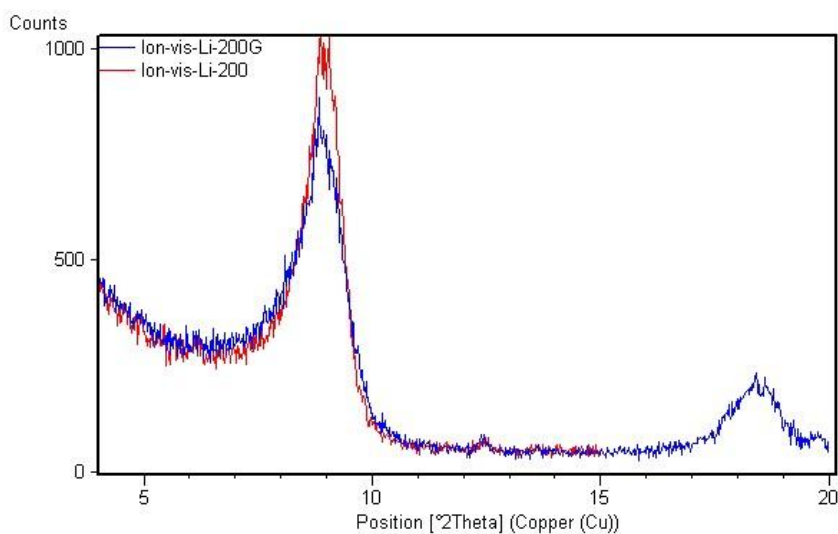
Uspoređuju se prvi bazalni maksimumi 001, koji kod beidelita nakon zasićivanja glicerolom bubre čime njihov 001 maksimum ide ka nižim vrijednostima $^{\circ}2\theta$.

Uzorak Divoselo pokazuje pomak maksimuma ka manjim $^{\circ}2\theta$ čime možemo zaključiti da se u sastavu pretežito nalazi beidelit, ali dio uzorka ostaje i na istim maksimumima čime se da zaključiti kako uzorak sadrži i montmorillonit.



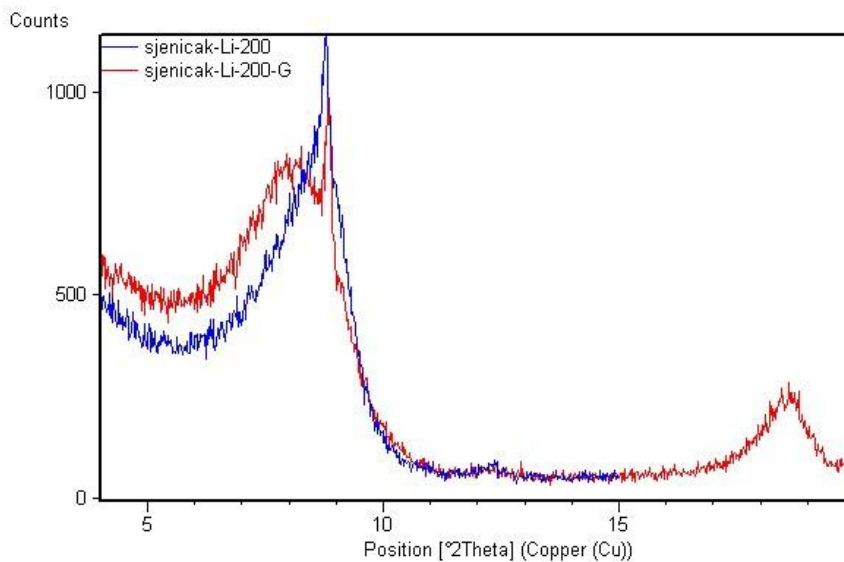
Slika 37- Rezultati Greene-Kelly testa za uzorak Divoselo

Uzorak Lončarski vis ne pokazuje pomak maksimuma što nam govori kako u uzorku nema beidelita već je u sastavu montmorillonit.



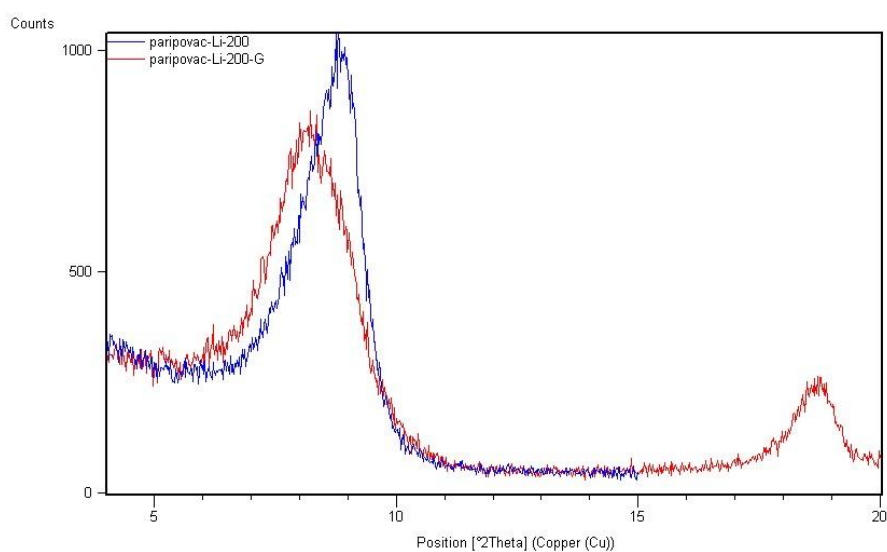
Slika 38- Rezultati Greene-Kelly testa za uzorak Lončarski Vis

Uzorak Sjeničak pokazuje mali pomak maksimuma prema manjim stupnjevima 2θ , ali ne dovoljan da bi mogli zaključiti kako u sastavu dolazi beidelit, već je kao dominantan mineral u uzorku montmorillonit.



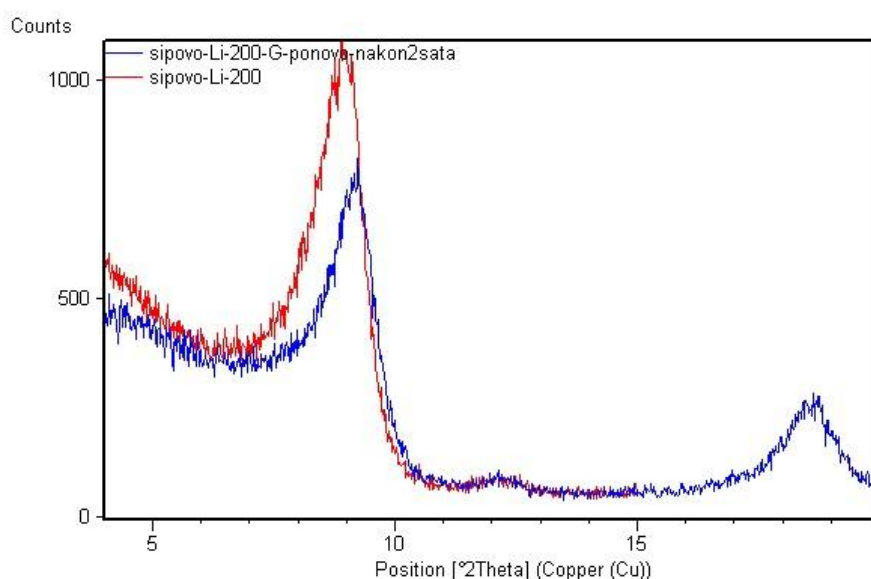
Slika 39- Rezultati Greene-Kelly testa za uzorak Sjeničak

Uzorak Paripovac također ne prikazuje značajan međumrežni pomak prema nižim d-vrijednostima kod Greene-Kelly testa, te se ovdje također radi o mineralu montmorillonitu, kod kojeg je zbog manjeg pomaka vjerojatno dio naboja u tetraedarskoj mreži.



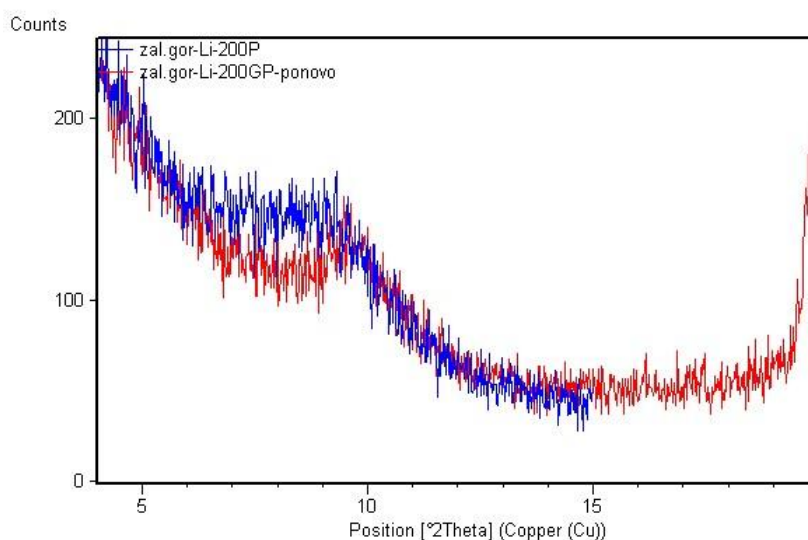
Slika 40- Rezultati Greene-Kelly testa za uzorak Paripovac

Uzorak Šipovo je Greene-Kelly testom nekoliko puta sniman zbog slabih intenziteta na nekoliko prvih snimanja, a najbolji maksimum je pokazao difraktogram je snimljen dva sata nakon zasićivanja glicerolom, a koji pokazuje kako u uzorku nalazimo montmorillonit.



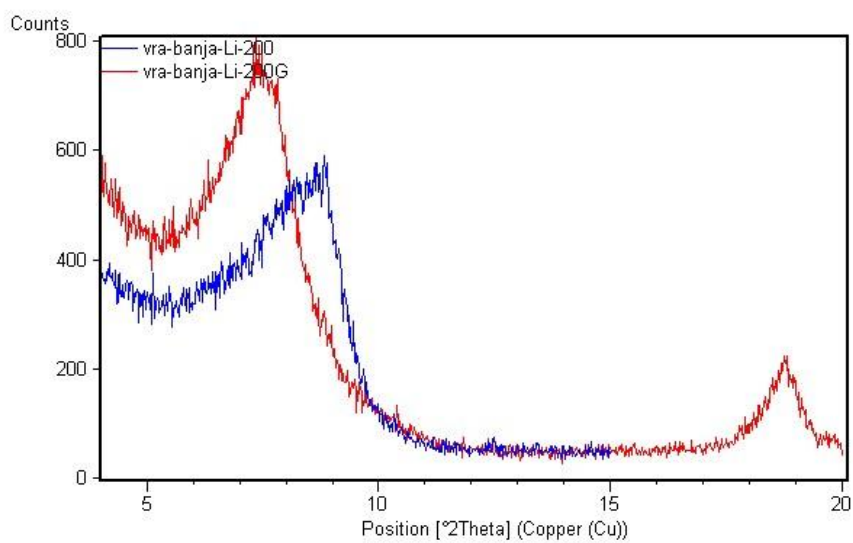
Slika 41- Rezultati Greene-Kelly testa za uzoak Šipovo

Uzorak Zaloška Gorica ne pokazuje pomak prema nižim d vrijednostima te je uzorak koji je sniman pokazuje jako loše reflekse prema kojima se da zaključiti kako u uzorku nema beidelita, već da je kao dominantan mineral u uzorku montmorillonit. Razlog loših intenziteta povezana je s nemogućnošću pripreme orijentiranog preparata kod kojeg se uzorak sušenjem odvajao od stakalca, pa je sniman mokri preparat kojem je masa uzorka prevučena po staklu te potom zaravnjena.



Slika 42- Rezultat Greene-Kelly testa za uzorak Zaloška Gorica

Uzorak Vranjska Banja kod bubrenja pokazuje pomak prema nižim d vrijednostima čime se može zaključiti kako u sastavu ima beidelita ali i montmorilonita jer bi pomak kod većeg udjela beidelita bio znatno veći.



Slika 43- Rezultati Greene-Kelly testa za uzorak Vranjska Banja

Rezultati IR spektroskopije

Rezultati WR uzoraka metodom KBr pastila

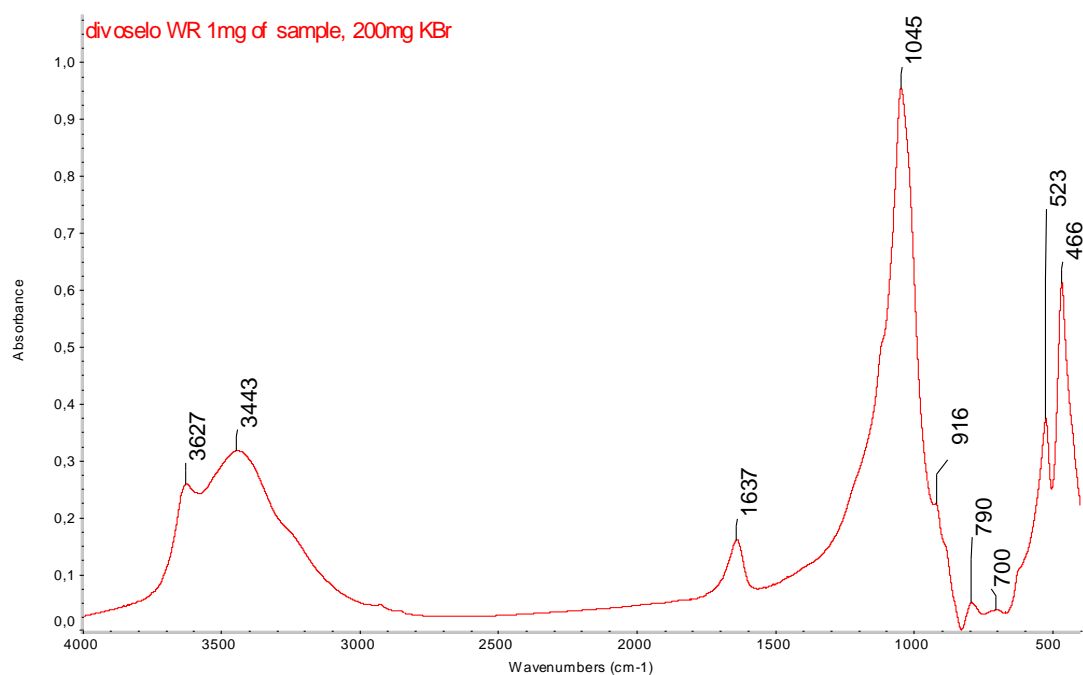
Na spektrima svih cjelovitih uzoraka apsorpcijske vrpce na valnim brojevima 3426-3446 i 1637-1638 cm^{-1} predstavljaju položaje ν (rastezanja) i δ (deformacije) veza vode u uzorku, dok maksimumi između 3623-3632 predstavljaju ν od OH strukturne skupine. U svim uzorcima na valnim duljinama od 1038-1048 cm^{-1} nalazi se ν Si-O iz montmorillonita.

Prema položajima između 915 i 840 cm^{-1} raspoređene su vrpce koje nam pokazuju odnose Al-Fe-Mg. Na valnom broju oko 800 nalazi se maksimum koji obilježava SiO_2 iz kvarca, a na oko 700 cm^{-1} maksimum koji označava Si-O. Maksimum oko 520 predstavlja Al-O-Si deformaciju, a oko 465 cm^{-1} predstavlja Si-O-Si deformaciju.

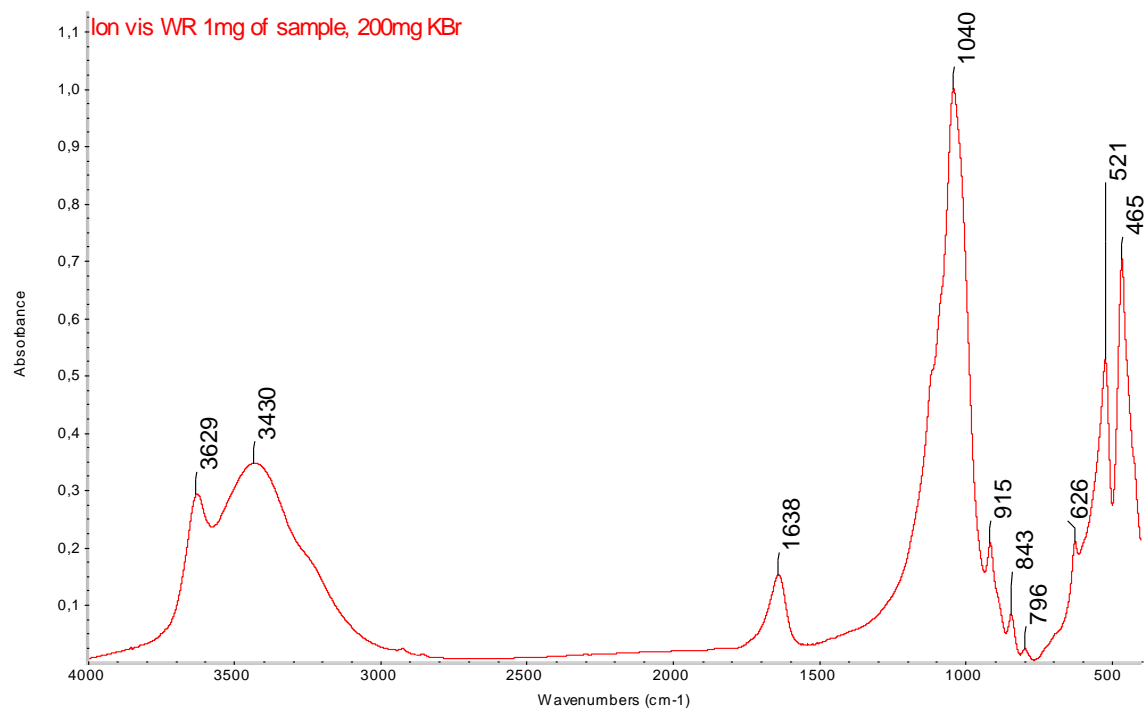
Popis intervala u kojima se nalaze rastezanja i deformacije prikazan je u tablici 9 za sve WR uzorke, dok su pojedini IR spektri WR uzoraka prikazani slikama od 44-50.

Tablica 9- Položaji rastezanja i deformacija u uzorcima

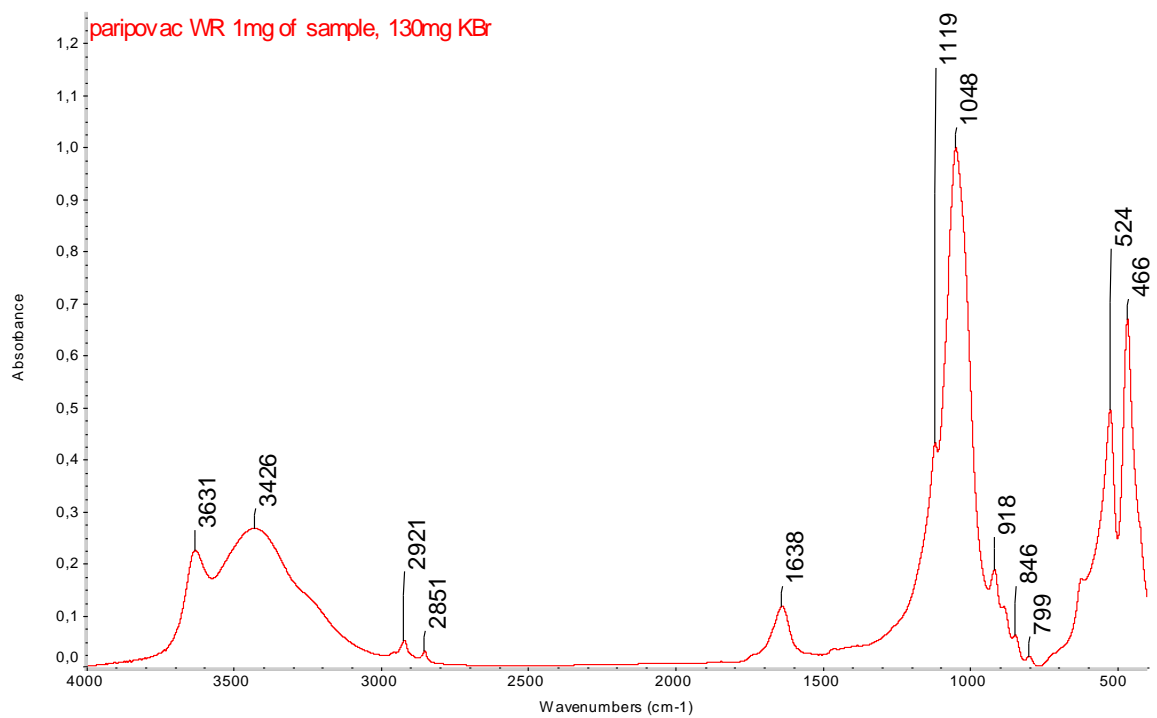
| Valni broj(cm^{-1}) | Opis maksimuma |
|--------------------------------|------------------------------|
| 3623-3632 | $\nu(\text{OH})$ |
| 3426-3446 | $\nu(\text{H}_2\text{O})$ |
| 1637-1638 | $\delta(\text{H}_2\text{O})$ |
| 1038-1048 | $\nu(\text{Si-O})$ |
| 915-918 | $\delta(\text{Al-Al-OH})$ |
| 840-846 | $\delta(\text{Al-Mg-OH})$ |
| 790-799 | $\nu(\text{Si-O})$ iz kvarca |
| 521-527 | $\delta(\text{Al-O-Si})$ |
| 466-473 | $\delta(\text{Si-O-Si})$ |



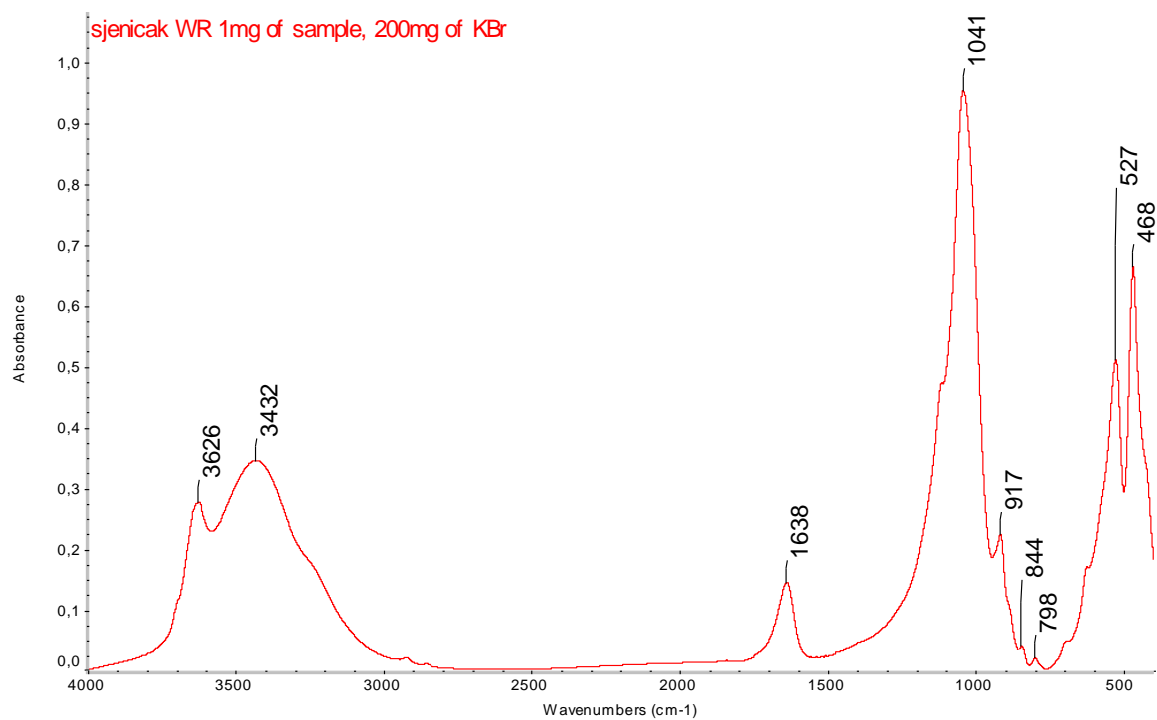
Slika 44- Uzorak Divoselo WR



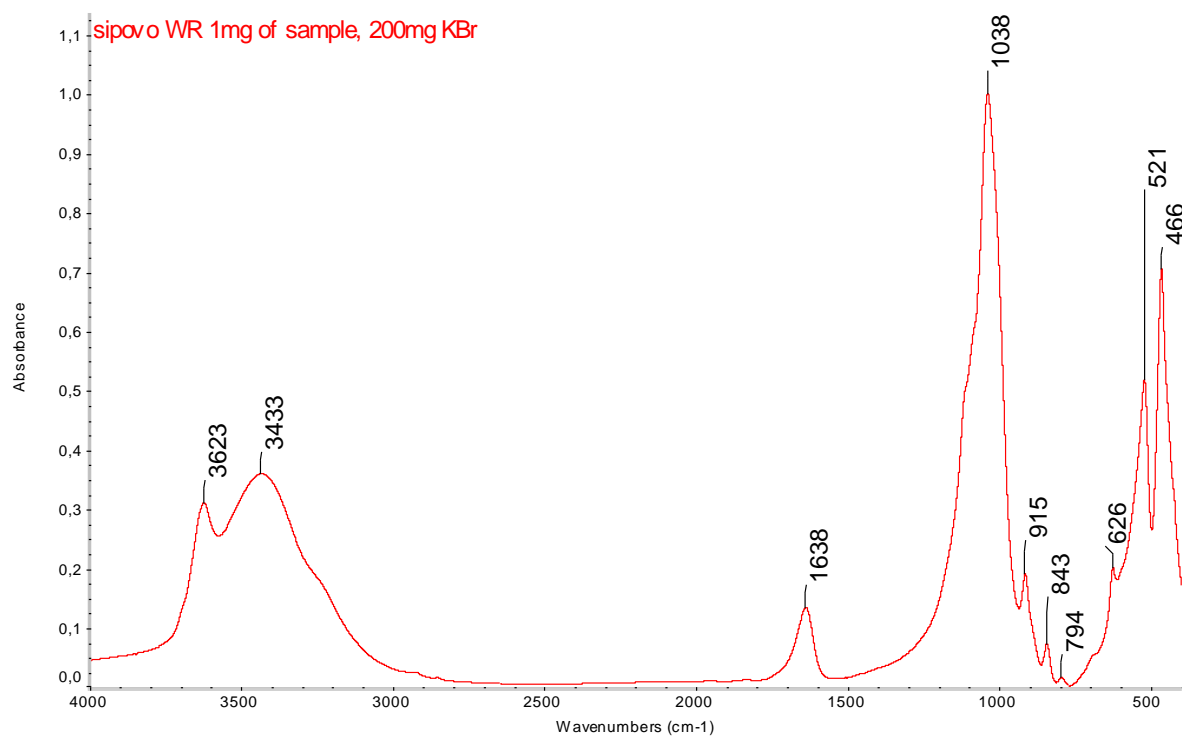
Slika 45- Uzorak Lončarski Vis WR



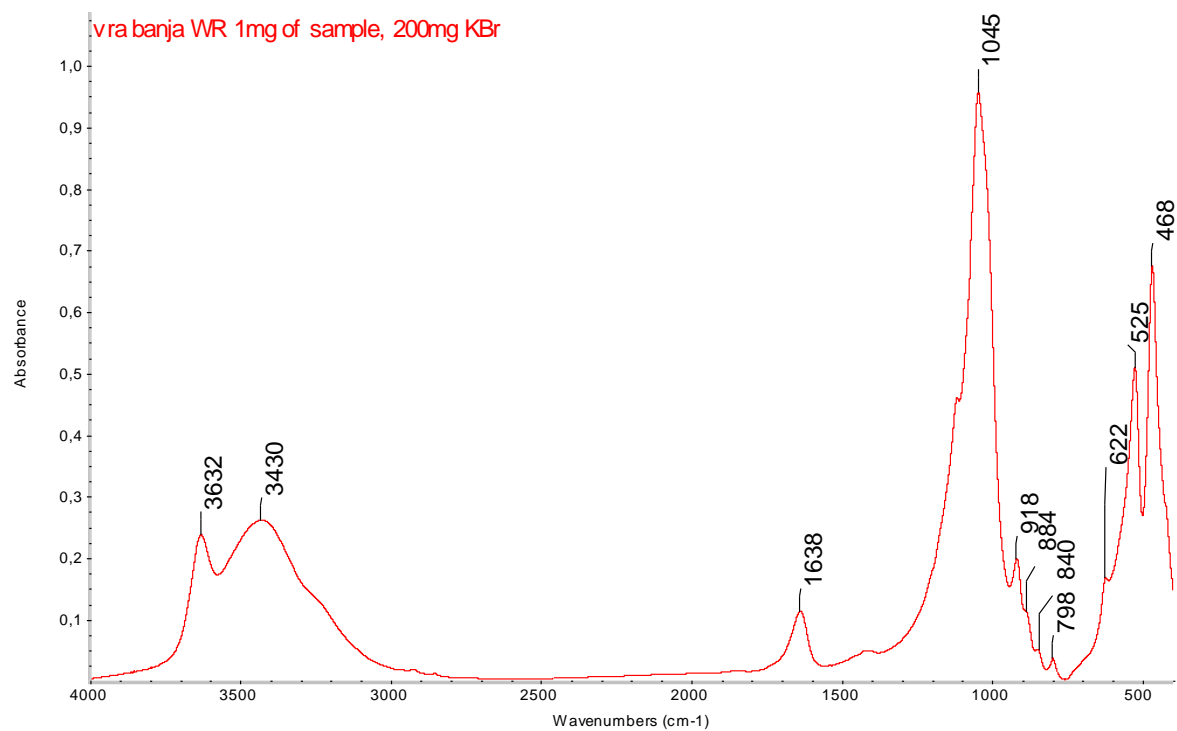
Slika 46- Uzorak Paripovac WR



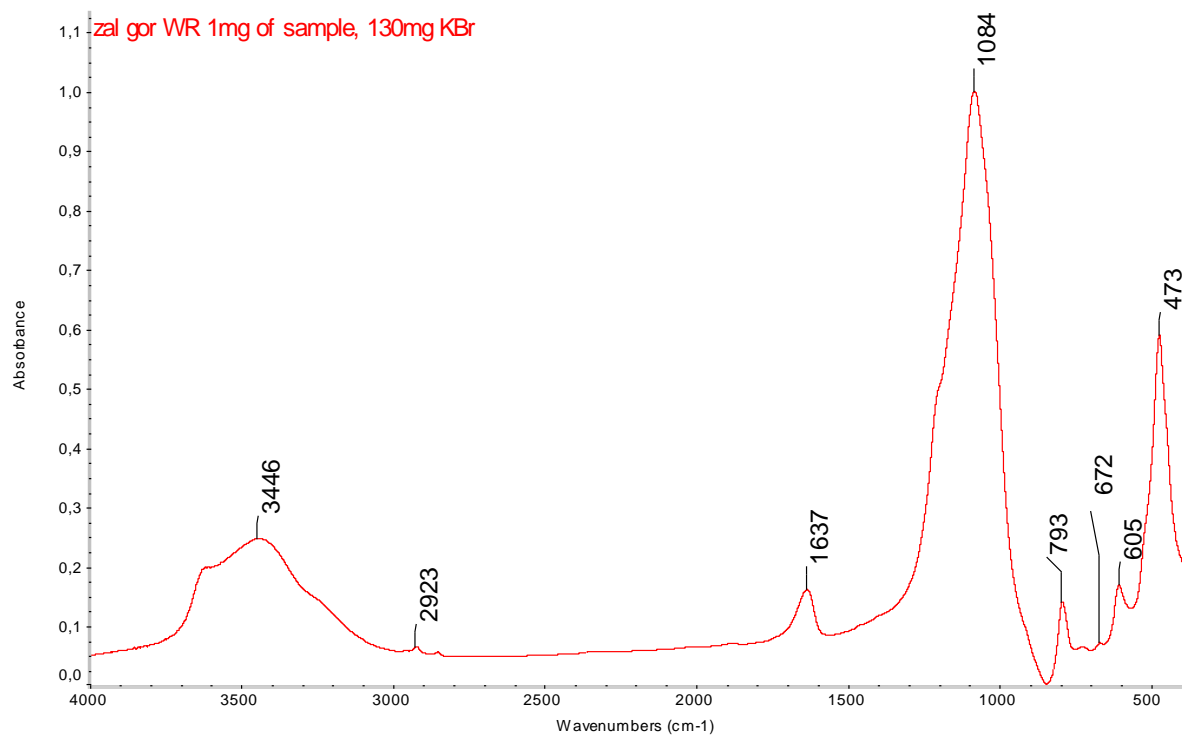
Slika 47- Uzorak Sjeničak WR



Slika 48- Uzorak Šipovo WR



Slika 49- Uzorak Vranjska Banja WR

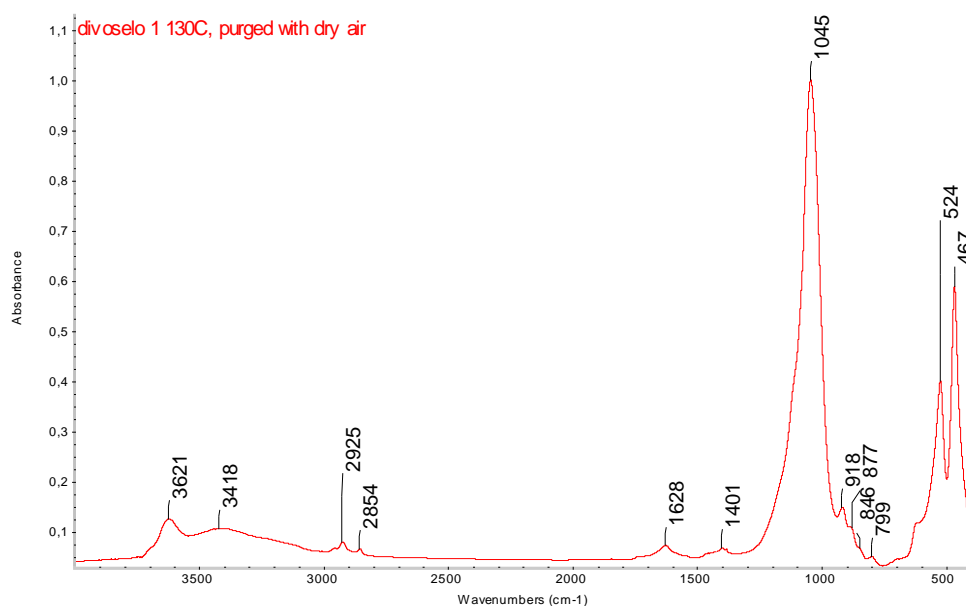


Slika 50 Uzorak Zaloška Gorica WR

Rezultati IR spektrometrije sitne frakcije tehnikom KBr pastila

U rezultatima su prikazani spektrogrami (slike 51-57) koji su snimani nakon grijanja na 130°C 24 h, u uvjetima suhog zraka. Spektri pokazuju vrlo sličan izgled, karakterističan za bentonite. Sastav uzoraka razlikujemo po položajima i obliku maksimuma, a sastav je pobliže objašnjen tablicama 10-16, za svaki uzorak sitne frakcije.

Uzorak Divoselo



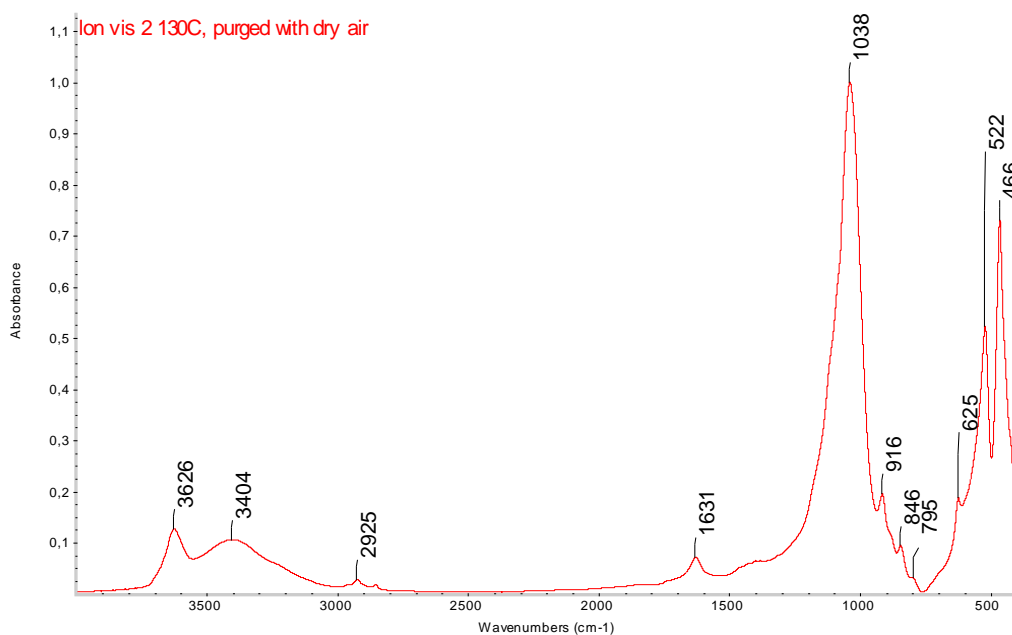
Slika 51- Divoselo, sitna frakcija

Tablica 10- Opis veza sitne frakcije uzorka Divoselo

| Valni broj (cm ⁻¹) | Opis |
|--------------------------------|---------------------------------|
| 3621 | $\nu(\text{OH})$, MMT |
| 3418 | $\nu(\text{H}_2\text{O})$ |
| 2925 | - |
| 2854 | - |
| 1628 | $\delta(\text{H}_2\text{O})$ |
| 1401 | - |
| 1045 | $\nu \text{ Si-O}$, MMT |
| 918 | $\delta \text{ Al-Al-OH}$, MMT |
| 877 | $\delta \text{ Al-Fe-OH}$, MMT |
| 846 | $\delta \text{ Al-Mg-OH}$, MMT |
| 799 | $\nu \text{ Si-O}$ (kvarc) |
| 524 | $\delta \text{ Al-O-Si}$ |
| 467 | $\delta \text{ Si-O-Si}$ |

U uzorku je vidljiv montmorillonit, kao glavni mineral u uzorku, dok kaolinita prema blagom maksimumu na 3700 cm⁻¹, koji označava $\nu(\text{OH})$ kod kaolinita, ima oko 1% (prema Madejova et al. 2002).

Uzorak Lončarski Vis



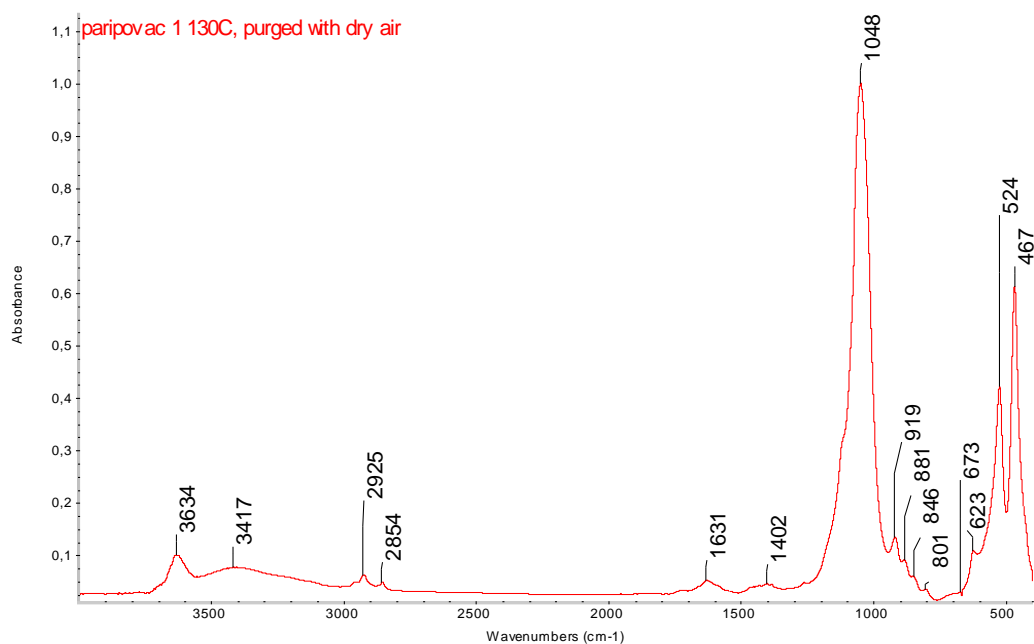
Slika 52- Uzorak Lončarski Vis, sitna frakcija

Tablica 11- Opis veza sitne frakcije uzorka Lončarski Vis

| Valni broj (cm ⁻¹) | Opis |
|--------------------------------|---|
| 3626 | $\nu(\text{OH})$, MMT |
| 3404 | $\nu(\text{H}_2\text{O})$ |
| 2925 | - |
| 1631 | $\delta(\text{H}_2\text{O})$ |
| 1038 | $\nu \text{ Si-O}$, MMT |
| 916 | $\delta \text{ Al-Al-OH}$, MMT |
| 846 | $\delta \text{ Al-Mg-OH}$, MMT |
| 795 | $\nu \text{ Si-O}$ (kvarc) |
| 625 | Al-O , Si-O (van sloja) |
| 522 | $\delta \text{ Al-O-Si}$ |
| 466 | $\delta \text{ Si-O-Si}$ |

Uzorak Lončarski Vis ima monomineralni sastav, montmorillonit. Izostanak apsorpcijske vrpce za Fe-OH, a jači intenzitet vrpce za Al-Al-OH i Al-Mg-OH ukazuje da ovaj montmorillonit ima viši naboj.

Uzorak Paripovac



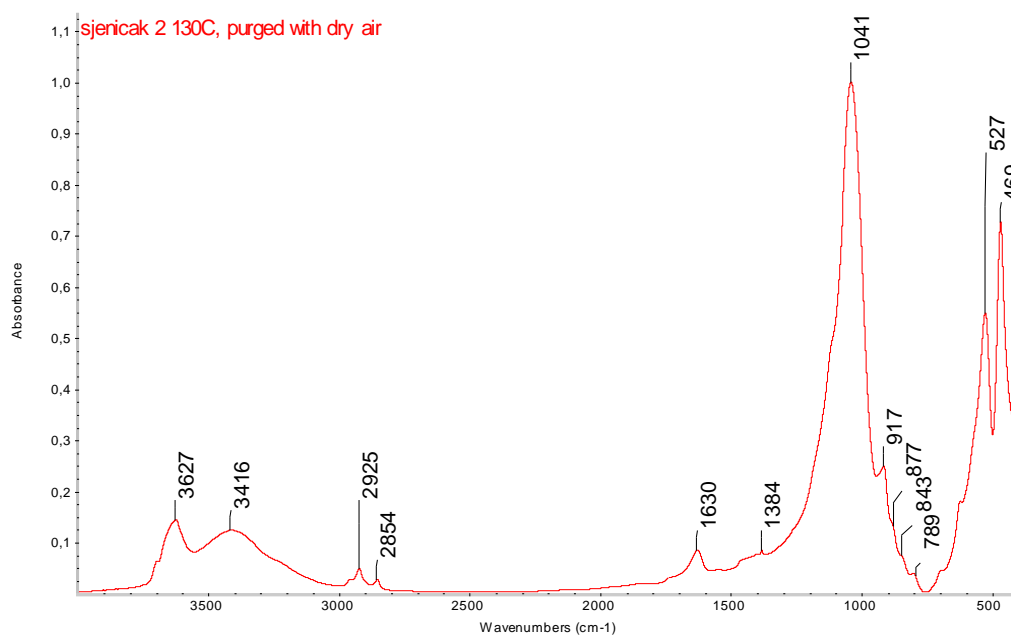
Slika 53- Uzorak Paripovac, sitna frakcija

Tablica 12- Opis veza sitne frakcije za uzorak Paripovac

| Valni broj (cm ⁻¹) | Opis |
|--------------------------------|------------------------|
| 3634 | v(OH), MMT, kaolinit |
| 3417 | v(H ₂ O) |
| 2925 | - |
| 2854 | - |
| 1631 | δ(H ₂ O) |
| 1402 | - |
| 1048 | v Si-O, MMT |
| 919 | δ Al-Al-OH, MMT |
| 881 | δ Al-Fe-OH, MMT |
| 846 | δ Al-Mg-OH, MMT |
| 801 | v Si-O (kvarc) |
| 673 | Si-O(kaolinit) |
| 623 | Al-O, Si-O (van sloja) |
| 524 | δ Al-O-Si |
| 467 | δ Si-O-Si |

U sastavu uzorka Paripovac nalazimo manje od 1% kaolinita, dok je kao glavni mineral zastupljen montmorillonit.

Uzorak Sjeniĉak



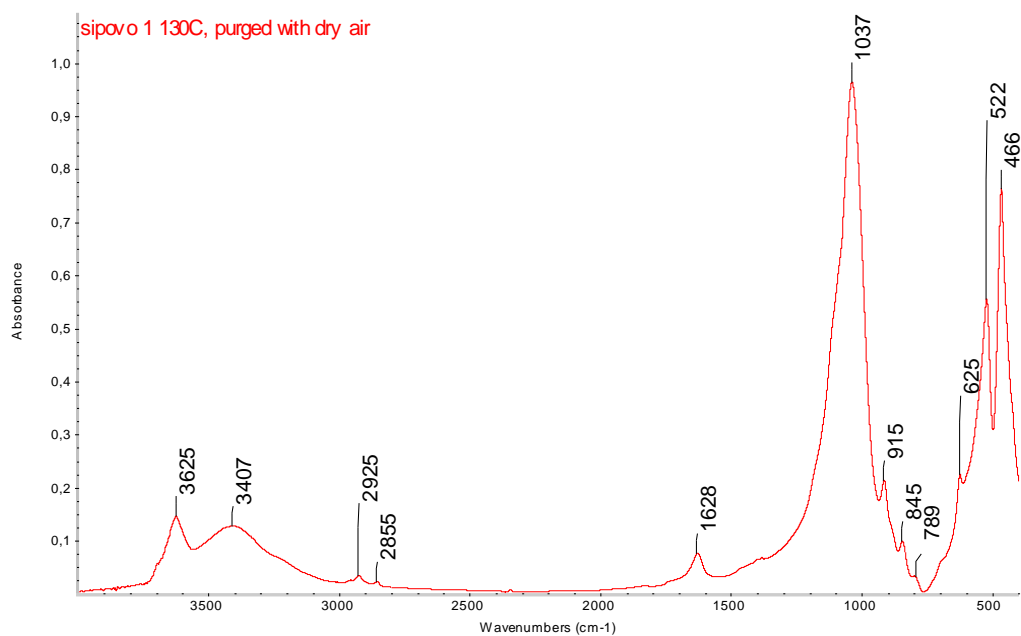
Slika 54- Sjeniĉak, sitna frakcija

Tablica 13- Opis veza sitne frakcije uzorka Sjeniĉak

| Valni broj (cm ⁻¹) | Opis |
|--------------------------------|--------------------------|
| 3627 | v(OH), MMT, kaolinit |
| 3416 | v(H ₂ O), MMT |
| 2925 | - |
| 2854 | - |
| 1630 | δ(H ₂ O), MMT |
| 1384 | - |
| 1041 | v Si-O, MMT |
| 917 | δ Al-Al-OH, MMT |
| 877 | δ Al-Fe-OH, MMT |
| 843 | δ Al-Mg-OH, MMT |
| 789 | v Si-O (kvarc) |
| 527 | δ Al-O-Si |
| 469 | δ Si-O-Si |

Usporedbom izgleda maksimuma na valnom broju 3627 cm⁻¹ prema Madejova et al. (2002) ovaj spektrogram pokazuje da uz montmorillonit u ovom uzorku dolazi oko 2% kaolinita.

Uzorak Šipovo



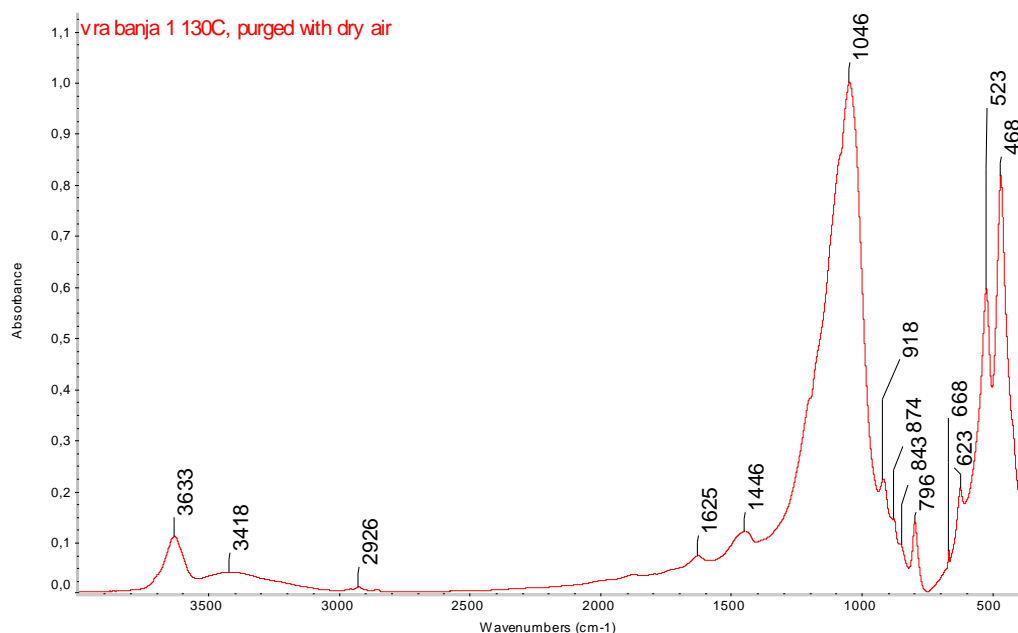
Slika 55- Šipovo, sitna frakcija

Tablica 14- Opis uzorka Šipovo, sitna frakcija

| Valni broj (cm ⁻¹) | Opis |
|--------------------------------|--------------------------|
| 3625 | v(OH), MMT, kaolinit |
| 3407 | v(H ₂ O), MMT |
| 2925 | - |
| 2855 | - |
| 1628 | δ(H ₂ O), MMT |
| 1037 | v Si-O, MMT |
| 915 | δ Al-Al-OH, MMT |
| 845 | δ Al-Mg-OH, MMT |
| 789 | v Si-O (kvarc) |
| 625 | Al-O, Si-O (van sloja) |
| 522 | δ Al-O-Si |
| 466 | δ Si-O-Si |

Uz montmorillonit kao glavni mineral, koji u svom sastavu ima izostanak apsorpcijske vrpce za željezo (Al-Fe-OH), nalazimo i kaolinit u količini manjoj od 1%.

Uzorak Vranjska Banja



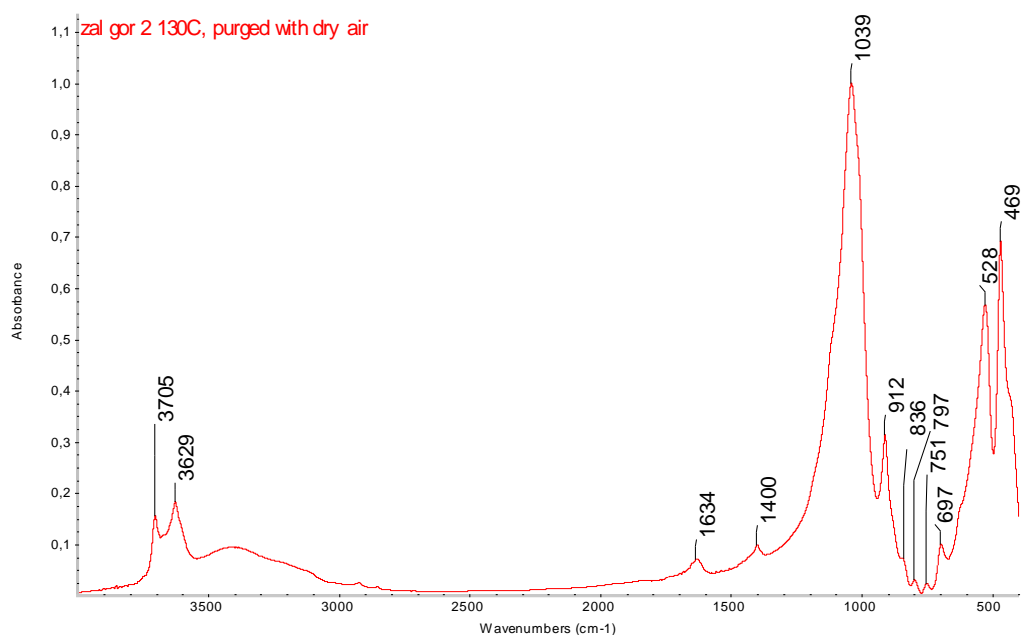
Slika 56- Vranjska banja, sitna frakcije

Tablica 15- Opis veza sitne frakcije uzorka Vranjska Banja

| Valni broj (cm ⁻¹) | Opis |
|--------------------------------|--------------------------|
| 3633 | v(OH), MMT |
| 3418 | v(H ₂ O), MMT |
| 2926 | - |
| 1625 | δ(H ₂ O), MMT |
| 1446 | v CO |
| 1046 | v Si-O, MMT |
| 918 | δ Al-Al-OH, MMT |
| 874 | δ Al-Fe-OH, MMT + δ CO |
| 843 | δ Al-Mg-OH, MMT |
| 796 | v Si-O, kristobalit |
| 668 | - |
| 623 | Al-O, Si-O (van sloja) |
| 523 | δ Al-O-Si |
| 468 | δ Si-O-Si |

Uz montomorilonit kao glavni mineral u uzorku Vranjska Banja, pojavljuju se kristobalit i karbonati. Kristobalit nije lako odrediti jer mu nedostaju neki maksimumi koji zbog visokog intenziteta maksimuma 1046 cm⁻¹ (v Si-O) nisu vidljivi. Vidljivi su jasne nepravilnosti na 1046 cm⁻¹ maksimumu, i to na valnim brojevima 1200 i 1086 cm⁻¹, koji odgovaraju položajima v Si-O kristobalita. Karbonati su očitani na valnom broju 1446 cm⁻¹ i to u vrlo maloj količini. Zbog nedovoljno razvijenog maksimuma nije bilo moguće odrediti sa sigurnošću o kojoj se vrsti karbonatne faze radi, ali se položaj maksimuma najbliže podudara amorfnom CaCO₃ (Russell, 1987).

Uzorak Zaloška Gorica



Slika 57- Zaloška Gorica, sitna frakcija

Tablica 16- Opis veza sitne frakcije uzorka Zaloška Gorica

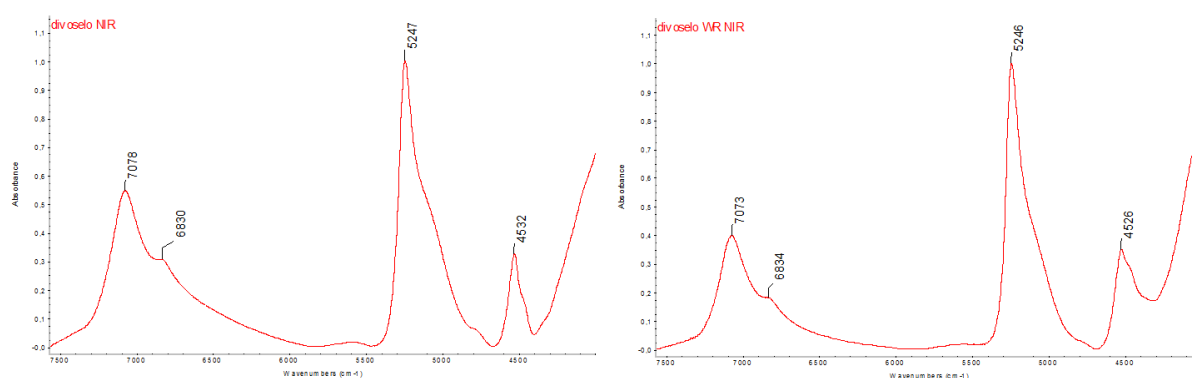
| Valni broj (cm ⁻¹) | Opis |
|--------------------------------|--|
| 3705 | v(OH)- kaolinit |
| 3629 | v(OH), MMT + v(OH) u međusloju kaolinita |
| 1634 | δ(H ₂ O), MMT |
| 1400 | δ NH ₄ Br |
| 1039 | v Si-O, MMT |
| 912 | δ Al-Al-OH, MMT + δ (OH), kaolinit |
| 836 | δ Al-Mg-OH, MMT |
| 797 | v Si-O (kvarc) |
| 751 | Si-O, kaolinit |
| 697 | Al-O, Si-O (van sloja) |
| 528 | δ Al-O-Si |
| 469 | δ Si-O-Si |

Uzorak Zaloška Gorica u svom sastavu osim montmorillonita kao glavne komponente sadrži i kaolinit i zeolit. Omjer smektita i kaolinita u usporedbi sa analizama koja je izradila Madejova (2002) je 90 : 10, što znači da u uzorku ima oko 10 % kaolinita. Zeolita u uzorku ima u neznatnim količinama, a na spetrogramu se pojavio kao deformacija (δ) NH₄Br nakon reakcije zeolita sa KBr-om (Madejova et al. 2002).

Rezultati NIR spektra snimanja

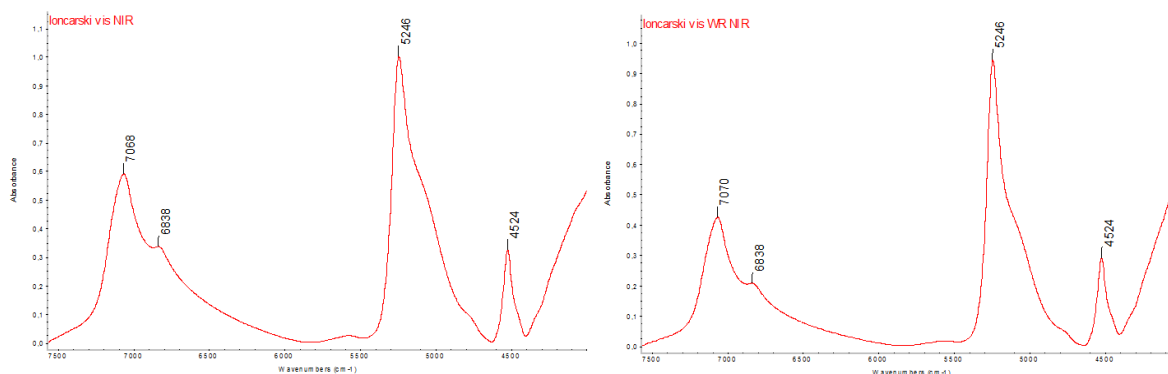
Prikazani su spektrogrami WR uzoraka i sitne frakcije snimani u NIR spektru (slike 58-65). Prikazan je dio spektra od 8000- 4000 cm^{-1} , jer na djelu spektra od 12000-8000 cm^{-1} nema za rad značajnih maksimuma. U NIR dijelu spektra apsorpcijske vrpce nisu toliko karakteristične za pojedine dioktaedarske minerale glina već nam mogu dati općenitu sliku sastava uzoraka. Snimanje je provedeno kako bi se vidjelo sadrže li uzorci neki mineral koji nije otkriven snimanjem drugim IR tehnikama. Kod svih uzoraka, osim kod uzorka Zaloška Gorica, spektri WR i sitne frakcije imaju približno identičan izgled te se ne vidi razlika između cjelokupnog uzorka i odvojene sitne frakcije. Također, uzorci ne pokazuju prisutnost minerala koji već nisu dokazani u prethodnim snimanjima.

Uzorak Divoselo



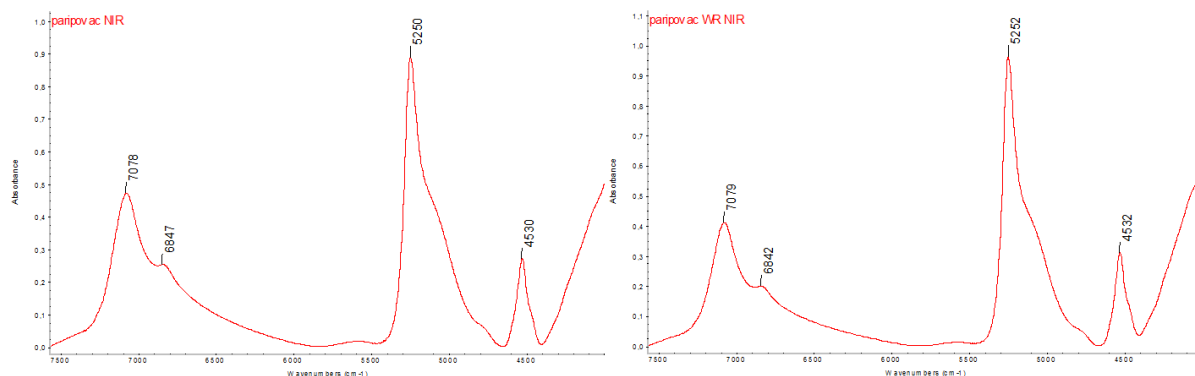
Slika 58- usporedba NIR spektara WR i sitne frakcije za uzorak Divoselo

Uzorak Lončarski Vis



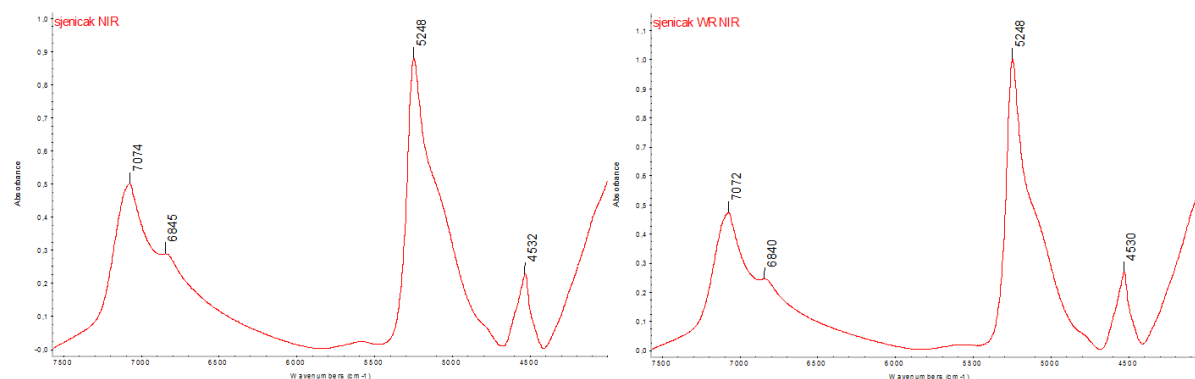
Slika 59- usporedba NIR spektara WR i sitne frakcije za uzorak Lončarski Vis

Uzorak Paripovac



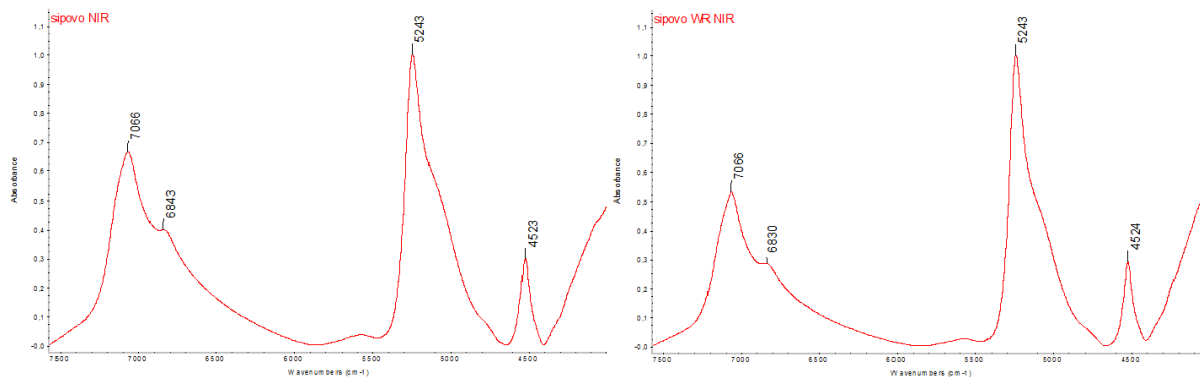
Slika 60- WR i sitna frakcija Lončarski Vis, snimano u NIR spektru

Uzorak Sjeniĉak



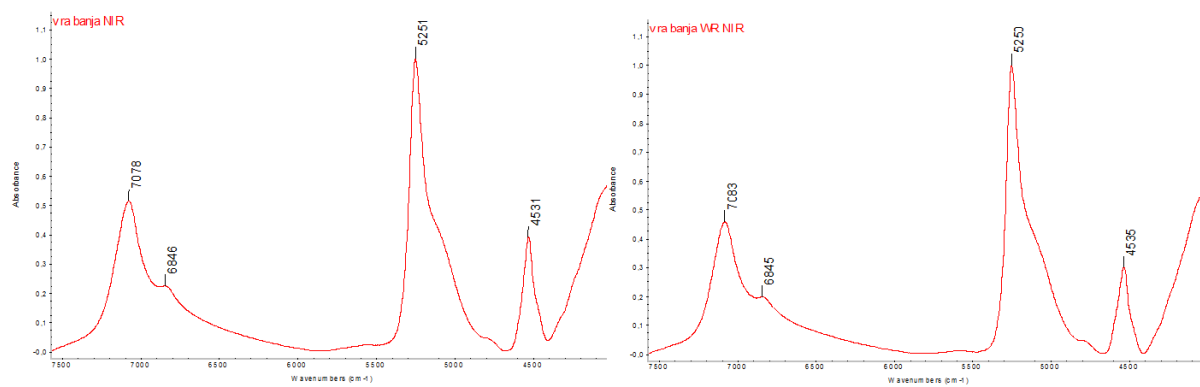
Slika 61- WR i sitna frakcija Sjeniĉak, snimano u NIR spektru

Uzorak Šipovo



Slika 62- WR i sitna frakcija uzorka Šipovo, snimano u NIR spektru

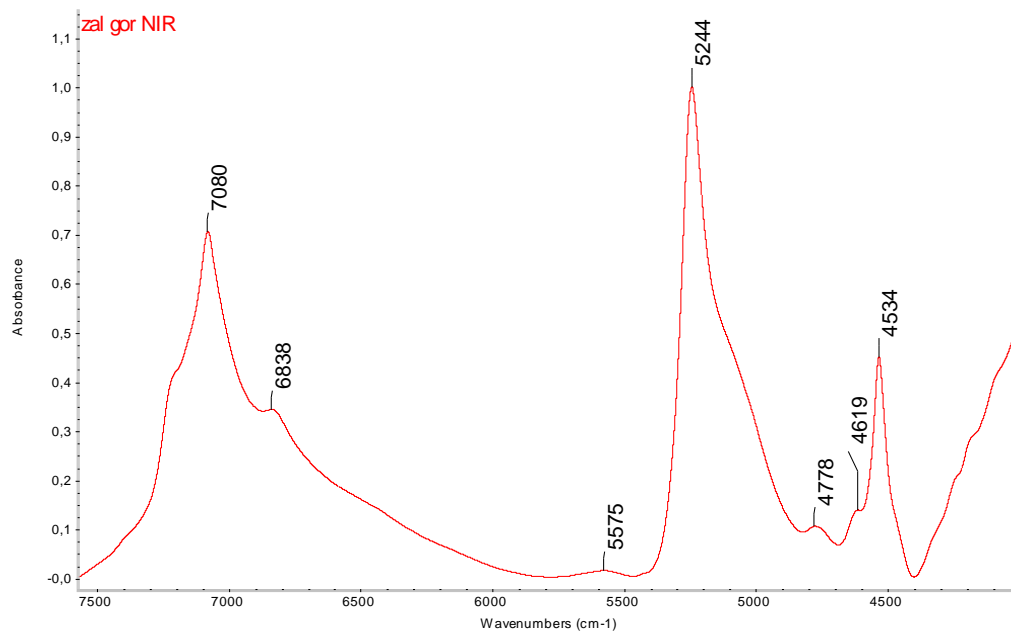
Uzorak Vranjska Banja



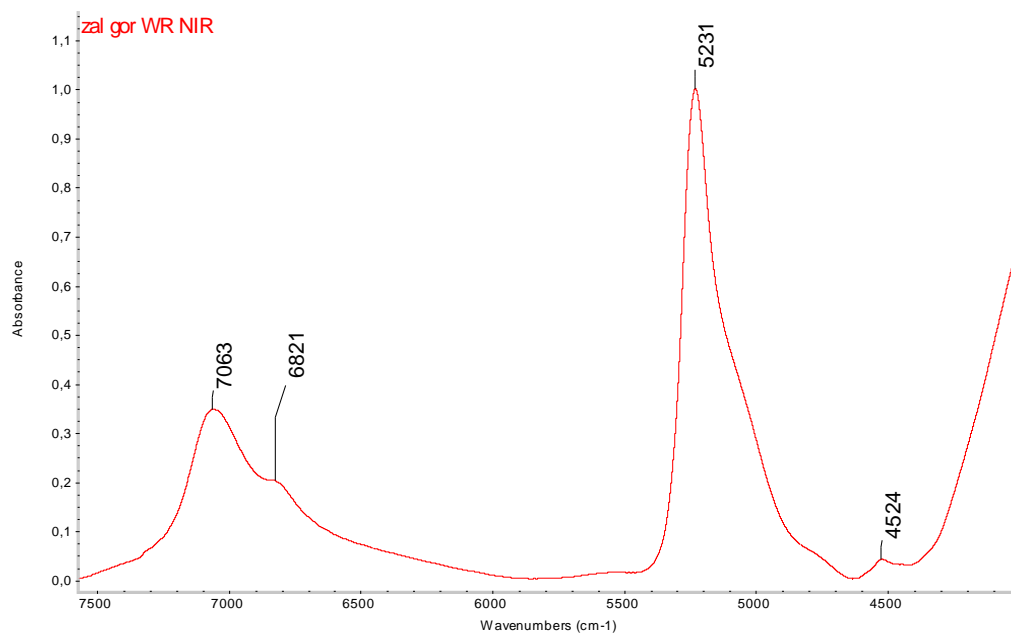
Slika 63- WR i sitna frakcija uzorka Vranjska Banja, snimano u NIR spektru

Uzorak Zaloška Gorica

Kod uzorka Zaloška Gorica pojavljuje se značajna razlika između spektara WR uzorka i uzorka sitne frakcije. U uzorku je prisutan montmorillonit kao glavni mineral te kaolinit koji je zbog većeg udjela u uzorku vidljiv i na NIR dijelu spektra, čime potvrđuje rezultat iz MIR spektra. Izgled maksimuma na 7080 cm^{-1} i dio spektra koji ide od 4200 cm^{-1} prema valnom broju 4000 cm^{-1} su oni na kojima se može očitati prisutnost kaolinita (prema Madejova et al., 2011).



Slika 64- Sitna frakcija uzorka Zaloška Gorica, snimano u NIR spektru

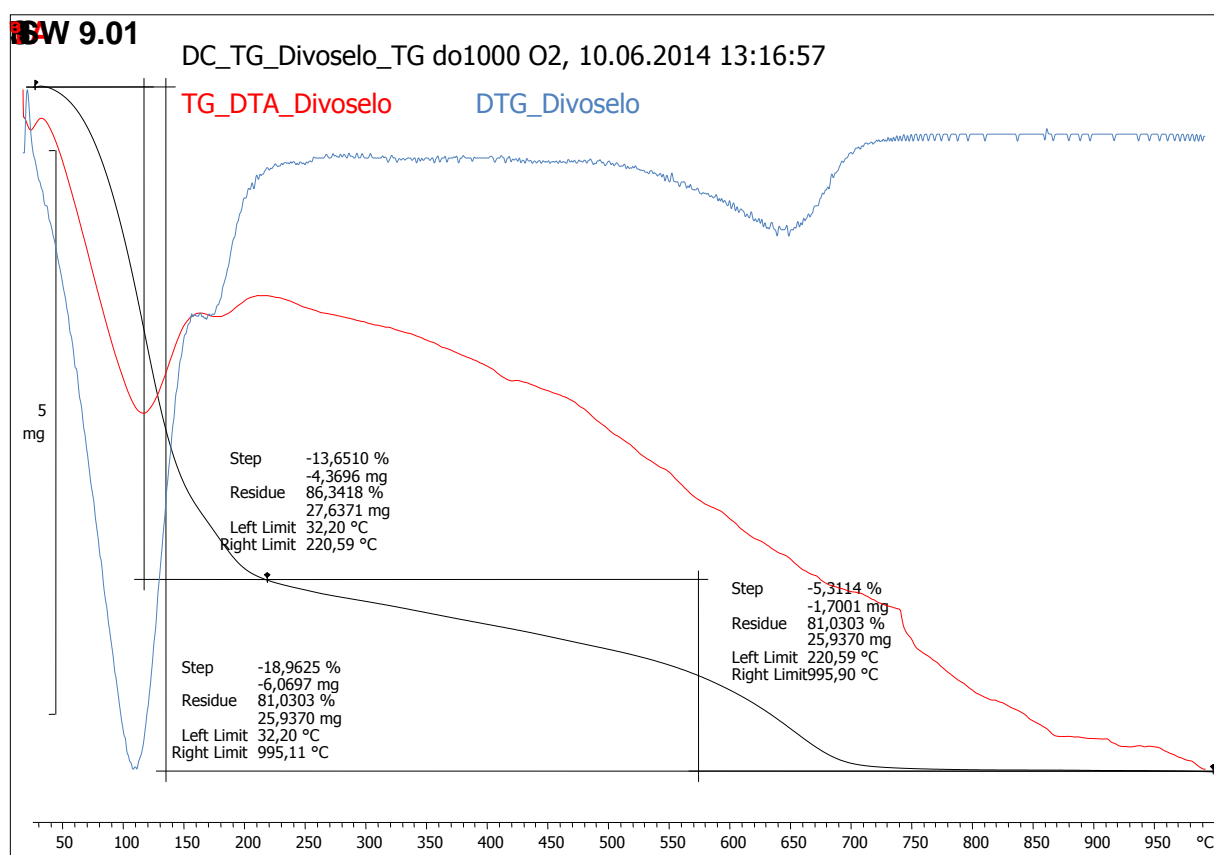


Slika 65- Frakcija cjelokupnog uzorka(WR) snimano u NIR spektru

Rezultati termičke analize

TG krivulja za uzorak Divoselo (slika 66) pokazuje znatan gubitak mase uzorka od 50-200°C, gdje uzorak gubi 13,65% mase. Masa pada lagano do 550°C, nakon čega do 700°C dolazi do još jednog naglog pada mase. Ukupno je izgubljeno gotovo 19% mase.

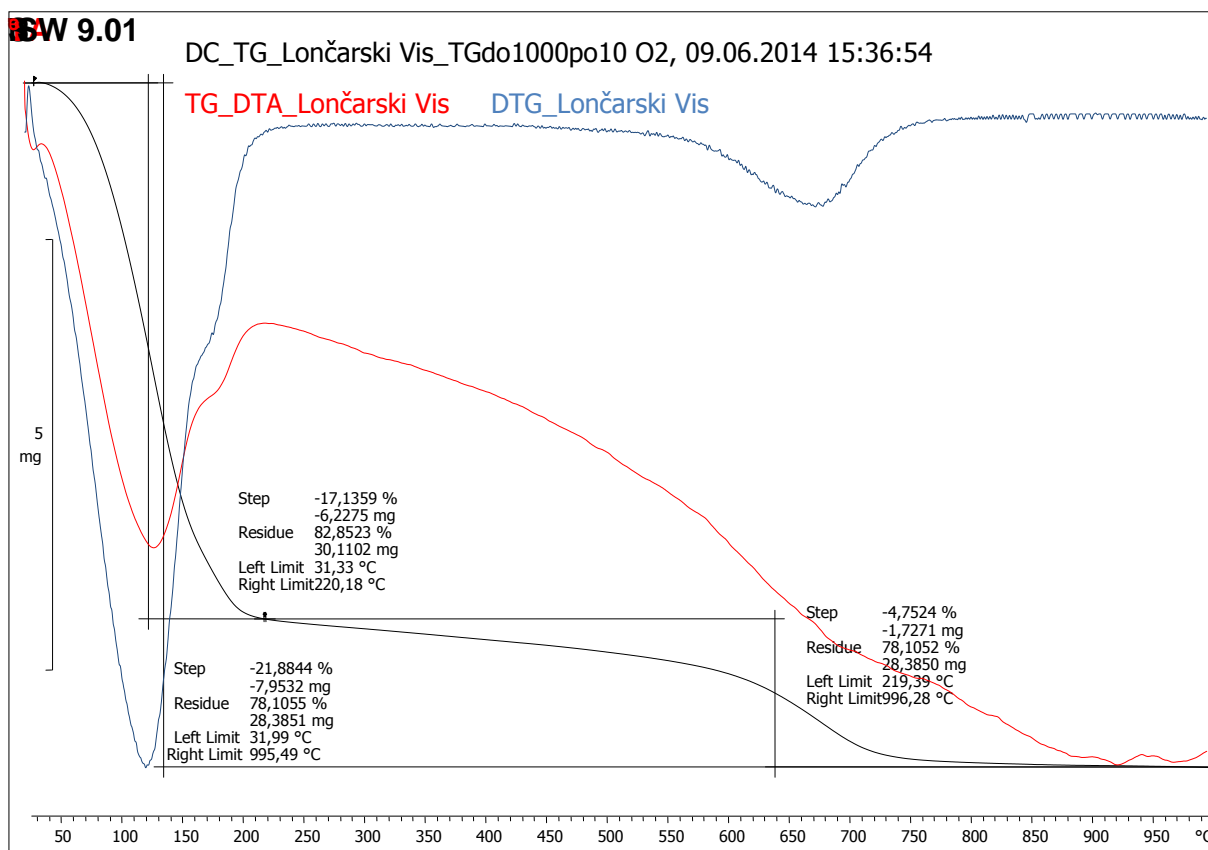
Uzorak pokazuje endotermni proces u dva koraka na oko 100 i na oko 150°C na kojima uzorak gubi vodu. Sljedeći endotermni gubitak slabo se očituje na oko 400-450°C dok se na 730 i 950°C pojavljuju egzotermni procesi.



Slika 66- Termogram uzorka Divoselo

Termogram uzorka Lončarski vis (slika 67) pokazuje znatan gubitak mase na do 220°C te još jedan značajniji gubitak mase na oko 650°C, a između oba intenzivna intervala nalazi se lagani gubitak mase na temperaturama između 200 i 600°C. U prvom intervalu gubitak mase je oko 17%, dok je ukupan gubitak mase nešto manji od 22%.

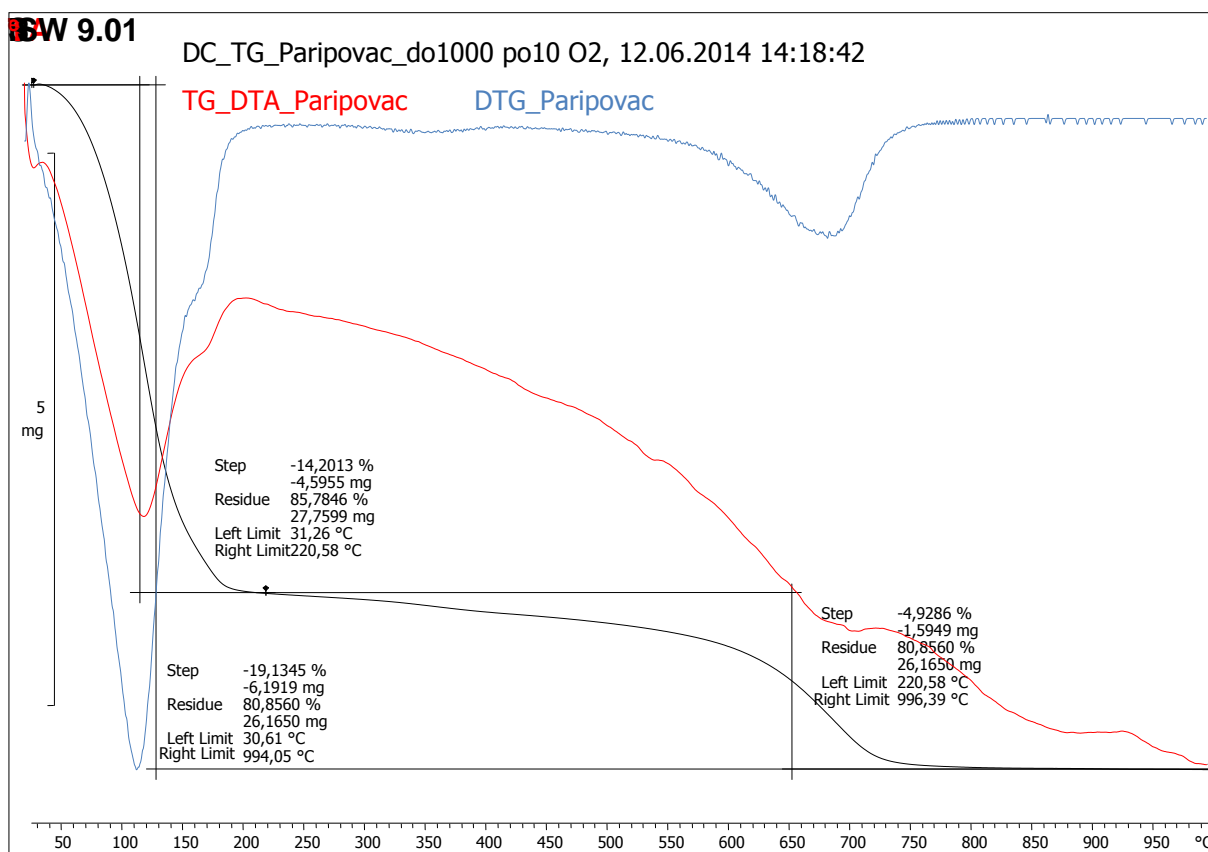
Na DTA krivulji vidi se endotermni proces na oko 120°C, vezan uz gubitak međumrežne vode, te egzotermni proces na oko 200°C. Sljedeći endotermni proces javlja se na oko 700°C, te je slabo izražen, kao i sljedeći egzotermni procesi koji se javljaju na 900 i 950°C.



Slika 67- Termogram za uzorak Lončarski Vis

Uzorak Paripovac na svom termogramu (slika 68) također pokazuje gubitak mase na oko 100°C, gdje izgubi oko 14% mase, dok se ostatak izgubljene mase gubi najviše oko 650°C. Ukupnan gubitak mase iznosi nešto više od 19%.

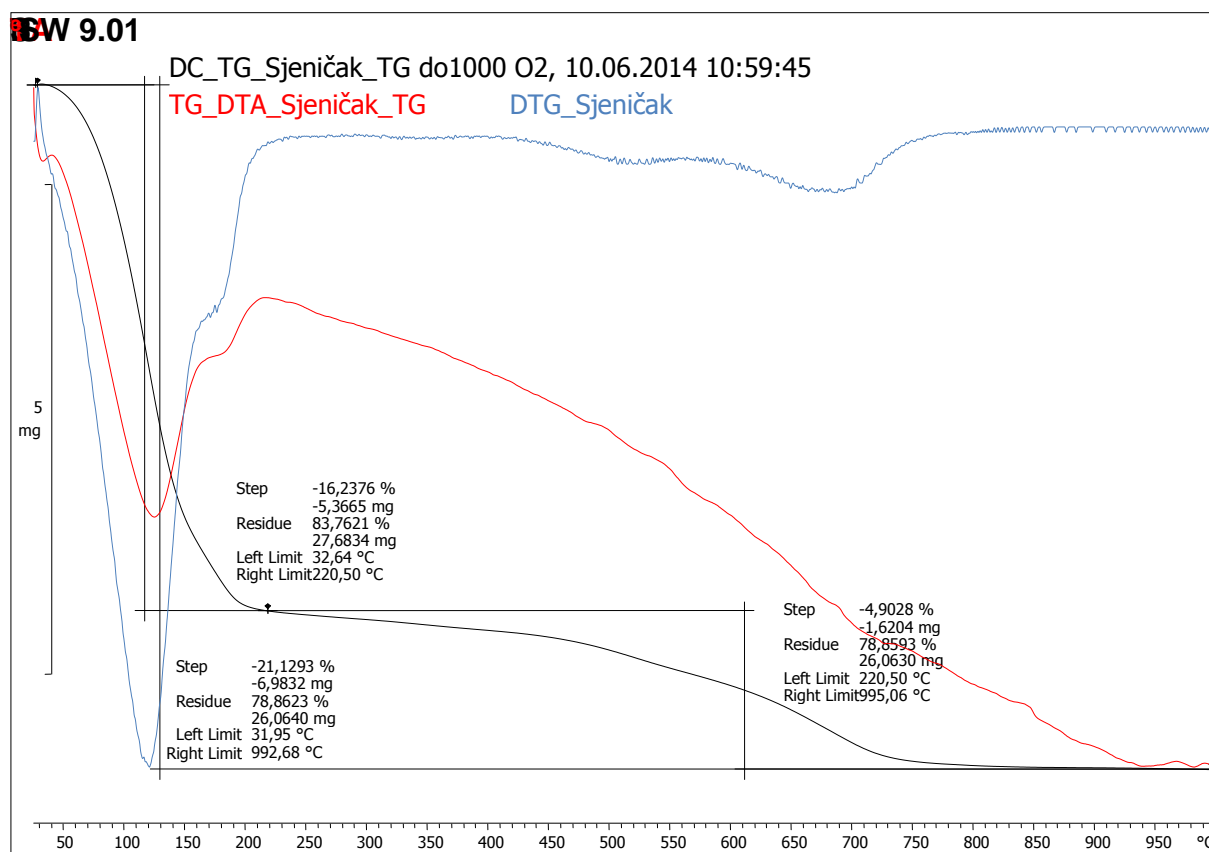
DTA krivulja nam pokazuje endotermne procese između 100 i 150°C, te na 650-700°C i na 850-900°C koju su slabije izraženi. Egzotermni procesi se javljaju na oko 200, 720 te na oko 930°C.



Slika 68- Termogram za uzorak Paripovac

TG krivulja za uzorak Sjeniĉak (slika 69) pokazuje gubitak mase od 16% na oko 100°C te joŝ slabi gubitak mase do 800°, s neŝto naglijim padom mase na 650°C. Ukupan gubitak mase iznosi 21,1293%.

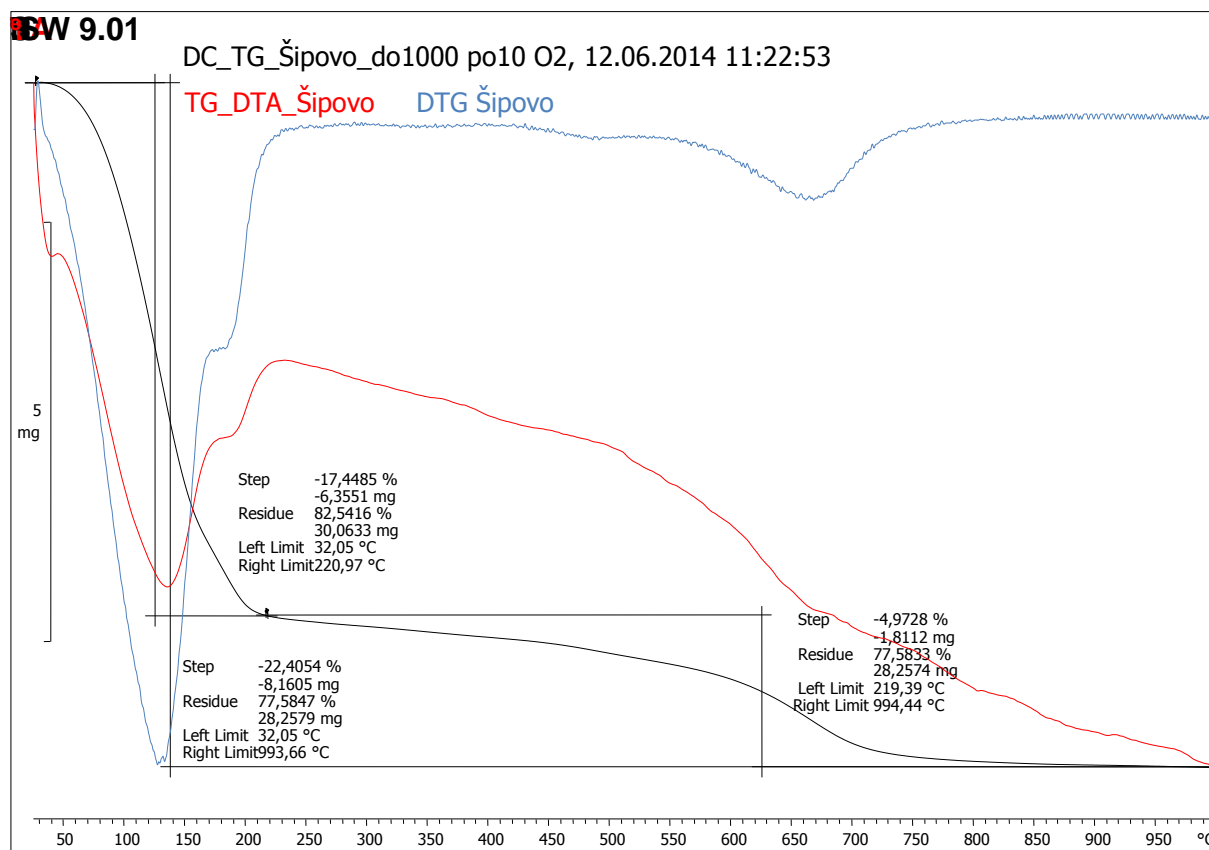
DTA krivulja nam pokazuje dva endotermna procesa na oko 120 i 180°C, za kojim slijedi egzotermni proces na oko 200°C. Nakon toga krivulja pada s nekoliko nekoliko manjih endotermnih efekata, te s dva izraŝenija egzotermna procesa na oko 820 i na oko 960°C.



Slika 69- Termogram za uzorak Sjeniĉak

Uzorak Šipovo na termogramu (slika 70) pokazuje gubitak mase od 17,44% na oko 100°C, te nešto nagliji gubitak mase na oko 650°C, između čega je pad mase laganiji. Ukupan gubitak mase uzorka je 22,4%.

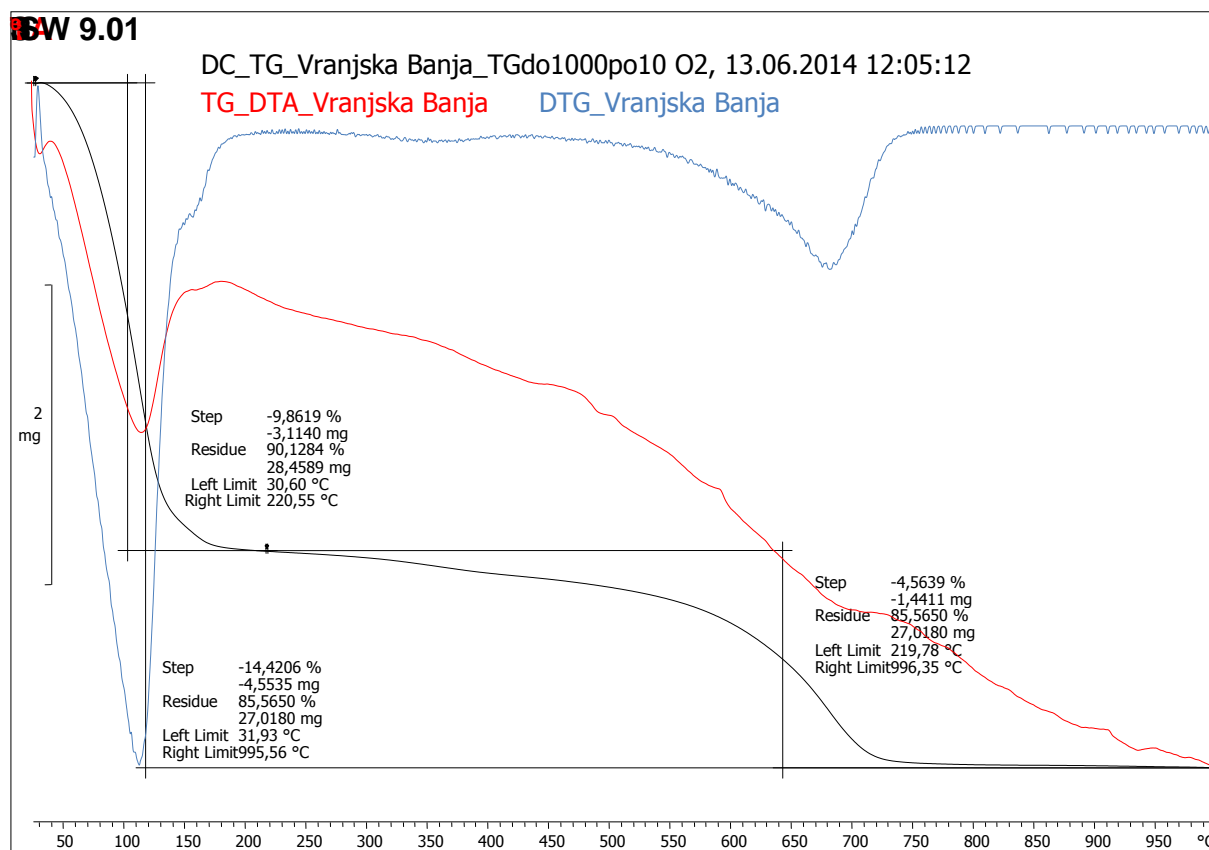
DTA krivulja pokazuje dva endotermna procesa na oko 120 i na oko 200°C, nakon čega slijedi egzotermni proces na oko 220°C. nakon tog egzotermnog procesa krivulja pada, s nekoliko slabije izraženih endotermnih efekata na oko 650, 800 i 850°C.



Slika 70- Termogram za uzorak Šipovo

Termogram uzorka Vranjska Banja (Slika 71) pokazuje gubitak mase od gotovo 10% u intervalu između 30 i 220°C, te još nešto nagliji gubitak mase na oko 650°C. Ukupni gubitak mase iznosi 14,42%.

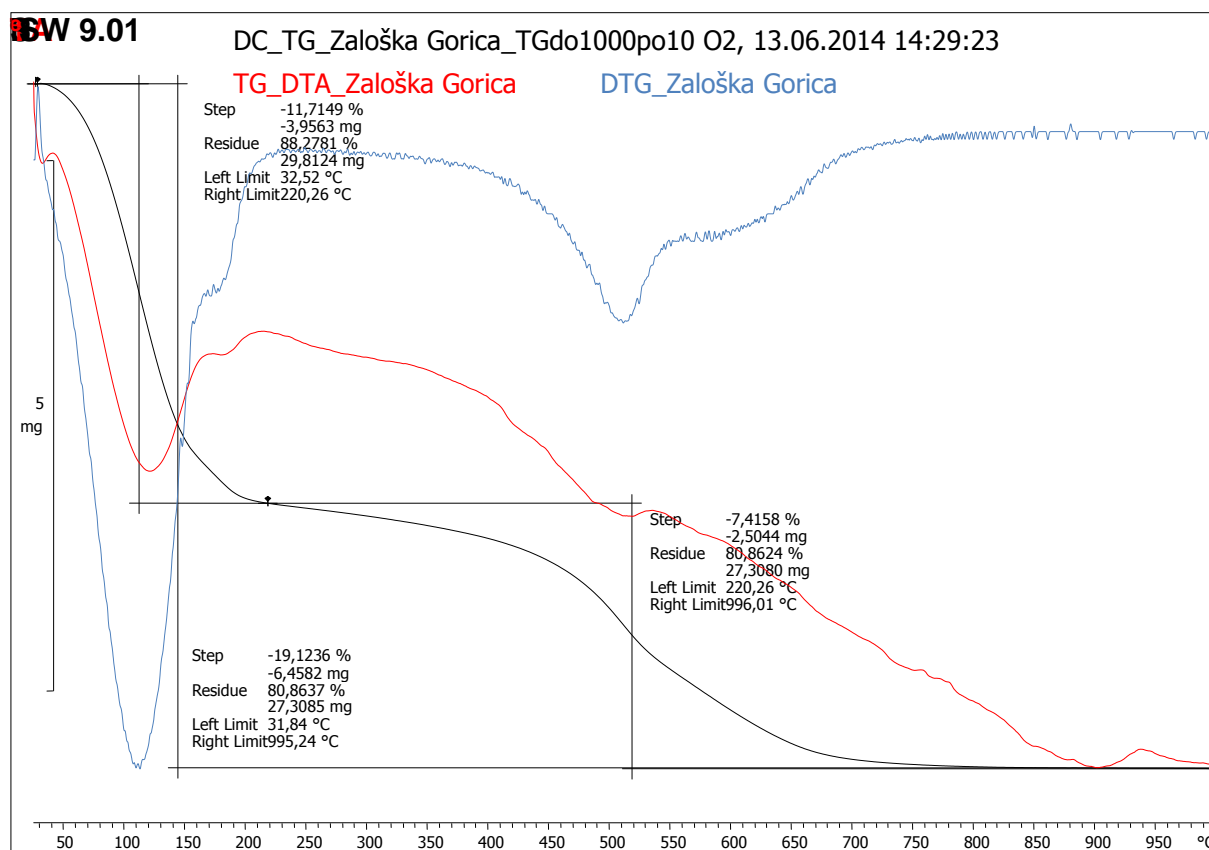
DTA krivulja pokazuje endotermni proces na oko 120°C te egzotermni proces na oko 170°C. Između 450 i 500°C pojavljuje se sljedeći endotermni proces te još dva procesa na oko 670° i na oko 930°C.



Slika 71- Termogram uzorka Vranjska Banja

Termogram uzorka Zaloška Gorica (slika 72) pokazuje gubitak mase od oko 12% na oko 100°C te nešto sporiji gubitak mase u intervalu od 220 do 996°C gdje se gubi oko 7% mase. Ukupni gubitak mase iznosi nešto više od 19%.

Endotermni procesi na DTA krivulji uočeni su na oko 120, 170, 500 te 900°C. Prva dva su veza uz gubitak međumrežne vode, dok se endotermni proces na 500°C javlja zbog gubitka strukturne vode.



Slika 72- Termogram za uzorak Zaloška Gorica

Rezultati kemijske analize

Rezultati odredbe kapaciteta kationske zamjene

U tablici 17 je prikazana dobivena količina izmjenjenih kationa prikazana u miliekvivalentima u 100 grama (meq/100g). CEC je izračunat prema formuli iz Bergaya i Vayer(1997).

Tablica 17- Prikaz CEC rezultata

| Uzorak | CEC (meq/100g) |
|----------------|-------------------|
| Divoselo | 19,42 |
| Lončarski Vis | 84,815 |
| Paripovac | 52,699 |
| Sjeničak | 78,199 |
| Vranjska Banja | 44,39 |
| Šipovo | 91,144 |
| Zaloška Gorica | 60,476 |

Rezultati kemijske analize WR uzoraka

Rezultati kemijske analize iskazani su kao maseni postotci udjela oksida za makroelemente prikazane u postotcima(%), dok su udjeli mikroelemenata prikazani u ppm-ima (osim udia zlata, koji je prikazan u ppb, tablica 18).

Tablica 18- Rezultati kemijske analize cjelovitih uzoraka(WR)

| | | Divoselo | Zaloška Gorica | Šipovo | Vranjska Banja | Sjeničak | Paripovac | Lončarski Vis |
|--------------------------------|---|----------|-------------------|--------|-------------------|----------|-----------|------------------|
| SiO ₂ | % | 64.61 | 49.80 | 51.31 | 65.18 | 51.42 | 52.99 | 52.59 |
| Al ₂ O ₃ | % | 14.27 | 21.13 | 17.31 | 13.47 | 19.85 | 18.36 | 16.77 |
| Fe ₂ O ₃ | % | 2.41 | 2.54 | 1.97 | 2.24 | 2.78 | 4.08 | 2.36 |
| MgO | % | 0.70 | 3.05 | 3.58 | 1.95 | 2.43 | 2.48 | 3.62 |
| CaO | % | 1.40 | 0.97 | 2.44 | 1.70 | 2.29 | 2.87 | 1.93 |
| Na ₂ O | % | 1.74 | 0.01 | 0.04 | 0.67 | 0.05 | 0.61 | 0.20 |
| K ₂ O | % | 3.48 | 0.11 | 0.20 | 0.78 | 0.39 | 0.20 | 0.53 |
| TiO ₂ | % | 0.13 | 0.27 | 0.25 | 0.21 | 0.29 | 0.26 | 0.20 |
| P ₂ O ₅ | % | 0.01 | <0.01 | 0.05 | 0.05 | 0.09 | 0.11 | 0.07 |

| | | Divoselo | Zaloška Gorica | Šipovo | Vranjska Banja | Sjeničak | Paripovac | Lončarski Vis |
|------------------------------------|-----|-----------------|---------------------------|---------------|---------------------------|-----------------|------------------|--------------------------|
| MnO | % | 0.05 | <0.01 | <0.01 | 0.04 | 0.01 | 0.01 | <0.01 |
| Cr₂O₃ | % | <0.002 | <0.002 | <0.002 | 0.003 | <0.002 | <0.002 | <0.002 |
| TOT/C | % | 0.02 | 0.04 | <0.02 | 0.11 | 0.05 | 0.18 | 0.02 |
| TOT/S | % | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | 0.02 | <0.02 |
| LOI | % | 11.0 | 22.0 | 22.7 | 13.6 | 20.3 | 17.9 | 21.5 |
| Sum | % | 99.86 | 99.90 | 99.86 | 99.88 | 99.89 | 99.87 | 99.83 |
| Ag | ppm | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| Au | ppb | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| As | ppm | <0.5 | <0.5 | 0.7 | 2.4 | 15.5 | 0.6 | 0.6 |
| Ba | ppm | 617 | 46 | 298 | 169 | 138 | 141 | 266 |
| Be | ppm | 3 | 1 | 2 | 5 | <1 | <1 | 2 |
| Bi | ppm | 0.1 | 0.1 | 0.5 | 1.2 | 0.5 | 0.4 | 0.3 |
| Cd | ppm | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| Ce | ppm | 93.0 | 45.1 | 65.9 | 36.8 | 54.2 | 63.6 | 88.3 |
| Co | ppm | 1.4 | 0.8 | 3.6 | 5.4 | 5.7 | 3.1 | 1.8 |
| Cs | ppm | 3.6 | 0.9 | 2.2 | 3.1 | 2.6 | <0.1 | 1.3 |
| Cu | ppm | 0.9 | 2.6 | 2.8 | 9.6 | 8.7 | 2.7 | 6.2 |
| Dy | ppm | 7.18 | 2.71 | 2.65 | 2.43 | 1.60 | 2.66 | 5.03 |
| Er | ppm | 4.02 | 1.62 | 1.15 | 1.30 | 0.54 | 1.22 | 2.84 |
| Eu | ppm | 0.98 | 0.63 | 0.69 | 0.52 | 0.42 | 0.58 | 0.64 |
| Ga | ppm | 16.8 | 16.5 | 17.2 | 16.3 | 16.1 | 18.3 | 15.4 |
| Gd | ppm | 7.63 | 3.22 | 3.25 | 3.10 | 1.62 | 3.24 | 4.90 |
| Hf | ppm | 7.2 | 5.8 | 4.9 | 3.7 | 5.6 | 5.4 | 7.8 |
| Hg | ppm | 0.02 | 0.03 | <0.01 | 0.06 | 0.10 | <0.01 | 0.03 |
| Ho | ppm | 1.40 | 0.53 | 0.43 | 0.43 | 0.24 | 0.41 | 0.96 |
| La | ppm | 45.9 | 35.5 | 34.2 | 18.5 | 29.2 | 29.8 | 47.2 |
| Lu | ppm | 0.59 | 0.22 | 0.22 | 0.18 | 0.11 | 0.16 | 0.49 |
| Mo | ppm | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.2 | <0.1 | <0.1 |
| Nb | ppm | 19.0 | 12.5 | 16.9 | 12.3 | 10.5 | 9.0 | 26.7 |
| Nd | ppm | 39.0 | 19.3 | 23.8 | 15.1 | 15.0 | 23.6 | 29.4 |
| Ni | ppm | 1.0 | 2.8 | 6.3 | 11.3 | 9.3 | 12.9 | 4.7 |
| Pb | ppm | 9.0 | 5.8 | 9.3 | 67.4 | 39.5 | 31.1 | 31.0 |
| Pr | ppm | 10.41 | 5.70 | 6.78 | 3.93 | 4.92 | 6.60 | 8.71 |
| Rb | ppm | 91.8 | 5.8 | 19.5 | 40.7 | 17.4 | 6.0 | 21.6 |
| Sb | ppm | 0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.3 | <0.1 | <0.1 | 0.1 |
| Sc | ppm | 11 | 6 | 5 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Se | ppm | <0.5 | <0.5 | <0.5 | 0.8 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| Sm | ppm | 7.93 | 3.17 | 4.33 | 3.21 | 2.25 | 4.01 | 5.27 |
| Sn | ppm | 4 | 6 | 4 | 8 | 5 | 4 | 3 |
| Sr | ppm | 44.3 | 59.7 | 30.3 | 311.7 | 39.7 | 125.9 | 118.3 |
| Ta | ppm | 1.3 | 1.5 | 1.8 | 2.0 | 1.3 | 1.6 | 1.8 |
| Tb | ppm | 1.23 | 0.50 | 0.51 | 0.47 | 0.25 | 0.46 | 0.74 |
| Th | ppm | 15.6 | 10.6 | 20.8 | 21.7 | 33.0 | 21.7 | 22.5 |

| | | Divoselo | Zaloška Gorica | Šipovo | Vranjska Banja | Sjeničak | Paripovac | Lončarski Vis |
|-----------|-----|-----------------|-----------------------|---------------|-----------------------|-----------------|------------------|----------------------|
| Tl | ppm | 0.2 | <0.1 | 0.2 | 0.3 | <0.1 | 0.1 | 0.3 |
| Tm | ppm | 0.58 | 0.23 | 0.19 | 0.19 | 0.12 | 0.17 | 0.46 |
| U | ppm | 5.1 | 1.3 | 0.5 | 12.4 | 3.9 | 6.2 | 9.2 |
| V | ppm | <8 | 15 | 18 | 28 | 16 | <8 | <8 |
| W | ppm | 1.2 | <0.5 | <0.5 | 4.2 | 2.1 | <0.5 | <0.5 |
| Y | ppm | 36.1 | 18.3 | 10.0 | 13.1 | 6.7 | 9.8 | 26.4 |
| Yb | ppm | 3.86 | 1.35 | 1.42 | 1.10 | 0.68 | 1.17 | 3.20 |
| Zn | ppm | 14 | 11 | 16 | 21 | 31 | 49 | 21 |
| Zr | ppm | 238.7 | 207.8 | 160.5 | 89.9 | 133.6 | 167.0 | 280.1 |

Rezultati kemijske analize sitne frakcije

Rezultati kemijske analize uzoraka sitne frakcije prikazane su na jednak način kao i rezultati cjelovitih uzoraka (tablica 19).

Tablica 19- Rezultati kemijske analize sitne frakcije

| | | Lončarski Vis | Šipovo | Paripovac | Sjeničak | Vranjska Banja | Divoselo | Zaloška Gorica |
|------------------------------------|-----|----------------------|---------------|------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| SiO₂ | % | 51.53 | 50.07 | 52.88 | 50.22 | 62.25 | 52.51 | 50.17 |
| Al₂O₃ | % | 16.84 | 17.28 | 17.62 | 19.78 | 14.78 | 17.49 | 22.18 |
| Fe₂O₃ | % | 2.63 | 2.28 | 3.86 | 2.52 | 2.31 | 4.22 | 2.59 |
| MgO | % | 3.84 | 3.59 | 2.57 | 2.38 | 2.19 | 1.94 | 2.98 |
| CaO | % | 1.96 | 2.56 | 2.26 | 2.49 | 2.00 | 2.53 | 0.97 |
| Na₂O | % | 0.12 | 0.06 | 0.09 | 0.08 | 1.09 | 0.27 | 0.07 |
| K₂O | % | 0.31 | 0.17 | 0.07 | 0.16 | 0.22 | 0.62 | 0.11 |
| TiO₂ | % | 0.18 | 0.25 | 0.14 | 0.18 | 0.08 | 0.16 | 0.25 |
| P₂O₅ | % | 0.02 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| MnO | % | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.02 | 0.05 | <0.01 |
| Cr₂O₃ | % | <0.002 | <0.002 | <0.002 | <0.002 | <0.002 | <0.002 | <0.002 |
| TOT/C | % | 0.08 | 0.05 | 0.19 | 0.13 | 0.35 | 0.25 | 0.14 |
| TOT/S | % | <0.02 | 0.02 | <0.02 | <0.02 | 0.06 | <0.02 | <0.02 |
| LOI | % | 22.4 | 23.6 | 20.4 | 22.1 | 15.0 | 20.1 | 20.6 |
| Sum | % | 99.85 | 99.90 | 99.91 | 99.93 | 99.90 | 99.87 | 99.89 |
| Ag | ppm | 0.3 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.1 | <0.1 | <0.1 |
| Au | ppb | 2.8 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | 6.9 | <0.5 |
| As | ppm | 2.1 | 1.0 | <0.5 | 16.9 | 6.7 | 1.1 | 0.6 |
| Ba | ppm | 103 | 62 | 67 | 64 | 24 | 176 | 50 |
| Be | ppm | 2 | 4 | <1 | 2 | 8 | 3 | <1 |
| Bi | ppm | 0.4 | 0.5 | 0.4 | 0.4 | 1.2 | 0.5 | 0.4 |

| | | Lončarski Vis | Šipovo | Paripovac | Sjeničak | Vranjsk a Banja | Divoselo | Zaloška Gorica |
|-----------|-----|--------------------------|---------------|------------------|-----------------|----------------------------|-----------------|---------------------------|
| Ce | ppm | 68.3 | 51.1 | 62.2 | 51.5 | 22.2 | 93.7 | 88.3 |
| Cd | ppm | 0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.2 | <0.1 |
| Co | ppm | 2.0 | 2.8 | 2.0 | 1.4 | 4.5 | 2.7 | 0.7 |
| Cs | ppm | 1.5 | 2.3 | 0.1 | 1.9 | 0.8 | 1.5 | 0.8 |
| Cu | ppm | 9.6 | 3.5 | 2.9 | 8.8 | 2.6 | 4.8 | 3.8 |
| Dy | ppm | 3.99 | 2.04 | 2.34 | 1.18 | 1.70 | 6.49 | 3.11 |
| Er | ppm | 2.53 | 1.16 | 1.07 | 0.52 | 0.69 | 3.08 | 1.72 |
| Eu | ppm | 0.38 | 0.55 | 0.43 | 0.39 | 0.24 | 0.94 | 0.71 |
| Ga | ppm | 16.8 | 16.6 | 19.1 | 20.6 | 18.2 | 22.6 | 16.4 |
| Gd | ppm | 3.67 | 2.72 | 2.89 | 1.64 | 2.13 | 7.31 | 3.58 |
| Hf | ppm | 6.5 | 3.6 | 3.8 | 3.5 | 3.5 | 7.7 | 6.2 |
| Hg | ppm | 0.07 | <0.01 | 0.03 | 0.16 | 0.03 | 0.05 | 0.04 |
| Ho | ppm | 0.85 | 0.39 | 0.39 | 0.19 | 0.28 | 1.18 | 0.60 |
| La | ppm | 35.0 | 27.6 | 28.2 | 27.0 | 10.2 | 44.4 | 42.9 |
| Lu | ppm | 0.42 | 0.21 | 0.12 | 0.08 | 0.10 | 0.44 | 0.27 |
| Mo | ppm | 0.3 | <0.1 | <0.1 | 0.3 | 0.9 | <0.1 | <0.1 |
| Nb | ppm | 28.5 | 16.2 | 6.8 | 7.3 | 9.0 | 24.7 | 13.3 |
| Nd | ppm | 21.3 | 18.4 | 21.0 | 13.5 | 8.5 | 37.6 | 23.0 |
| Ni | ppm | 5.1 | 6.2 | 12.1 | 8.9 | 8.4 | 3.0 | 2.9 |
| Pb | ppm | 45.0 | 9.5 | 25.5 | 31.5 | 57.6 | 26.5 | 7.5 |
| Pr | ppm | 6.87 | 5.41 | 6.20 | 4.49 | 2.36 | 10.29 | 7.09 |
| Rb | ppm | 12.5 | 15.7 | 0.9 | 6.9 | 8.3 | 22.6 | 5.4 |
| Sb | ppm | 0.6 | 0.1 | 0.2 | 0.6 | 0.5 | 0.1 | <0.1 |
| Se | ppm | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| Sm | ppm | 4.10 | 3.07 | 3.80 | 2.02 | 2.18 | 7.96 | 3.51 |
| Sn | ppm | 5 | 4 | 5 | 5 | 11 | 6 | 3 |
| Sr | ppm | 117.9 | 27.7 | 78.2 | 34.8 | 269.3 | 22.1 | 58.7 |
| Ta | ppm | 2.1 | 1.9 | 1.7 | 2.4 | 1.8 | 2.1 | 1.5 |
| Tb | ppm | 0.64 | 0.43 | 0.45 | 0.23 | 0.32 | 1.20 | 0.54 |
| Th | ppm | 28.9 | 22.2 | 25.6 | 34.8 | 22.2 | 16.5 | 21.2 |
| Tl | ppm | 0.1 | 0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.1 | 0.3 | <0.1 |
| Tm | ppm | 0.42 | 0.17 | 0.15 | 0.08 | 0.10 | 0.46 | 0.27 |
| U | ppm | 8.3 | 0.5 | 6.7 | 4.4 | 12.1 | 5.3 | 2.1 |
| V | ppm | 17 | 22 | 13 | 22 | 12 | <8 | 12 |
| W | ppm | 0.5 | <0.5 | <0.5 | 1.3 | 1.8 | <0.5 | <0.5 |
| Y | ppm | 22.6 | 9.3 | 8.2 | 5.4 | 7.4 | 27.4 | 19.5 |
| Yb | ppm | 2.77 | 1.35 | 0.97 | 0.51 | 0.63 | 3.02 | 1.70 |
| Zn | ppm | 27 | 21 | 43 | 31 | 13 | 53 | 17 |
| Zr | ppm | 207.9 | 99.0 | 83.8 | 57.2 | 68.4 | 234.2 | 232.1 |

Rasprava

Mineralni sastav

Mineralni sastav uzoraka istražen je metodama rendgenske difrakcije i metodom infracrvene (IR) spektroskopije. Istraživani su cjelokupni uzorci i uzorci sitne frakcije ($<2\text{ }\mu\text{m}$), kako bi uočili razliku u mineralnom sastavu različitih frakcija.

Obje metode su pokazale da se kod svih uzoraka kao dominantni mineral javlja dioktaedarski smektit, koji rendgenskom difrakcijom pokazuje maksimum 060 na oko $1,50\text{ }\text{\AA}$. To nam potvrđuje i IR spektroskopska metoda, kod koje su dioktaedarski smektit pomoću vrpce vSi-O (rastezanje Si-O veze dioktaedarskih smektita na oko 1400 cm^{-1}), jasno prepoznati kao glavni minerali i u krupnoj i u sitnoj frakciji (Madejova et al., 2011).

Kako bismo točnije odredili dioktaedarski smektit koji se javlja kao dominantni mineral, izvršeno je zasićivanje sitne frakcije glicerolom nakon čega beidelit bubri, a montmorillonit ne bubri. Snimanjem zasićenih uzoraka te njihovom usporedbom s uzorcima sitne frakcije sušenih na zraku došlo se do zaključaka da je u uzorcima Sjeniĉak, Šipovo, Paripovac, Lonĉarski Vis i Zaloška Gorica dominantan mineral montmorillonit. U uzorku Divoselo se kao dominantan mineral pokazao beidelit, dok je kod uzoraka Vranjska Banja, Sjeniĉak i Paripovac uoĉeno kako u sastavu ima i montmorillonita i beidelita.

Kod uzorka Divoselo je rendgenskom difrakcijom uoĉeno kako u cjelokupnom uzorku osim dioktaedarskog smektita, uzorak sadrži i plagioklase. Rezultati Greene-Kelly testa pokazali su kako je u ovom uzorku dominantni dioktaedarski smektit beidelit. IR spektroskopijom sitne frakcije je dokazao kako uzorak sadrži i oko 1% kaolinita, koji nije uoĉen XRD analizama.

Uzorak Lonĉarski Vis u svom cjelokupnom sastavu osim montmorillonita pokazuje i prisutnost kvarca, koji se oĉitava prema za kvarc karakteristiĉnom meĊumrežnom razmaku od $3,34\text{ }\text{\AA}$. IR spektroskopija sitne frakcije pokazala je kako uzorak ima mali udio željeza u montmorillonitnoj fazi.

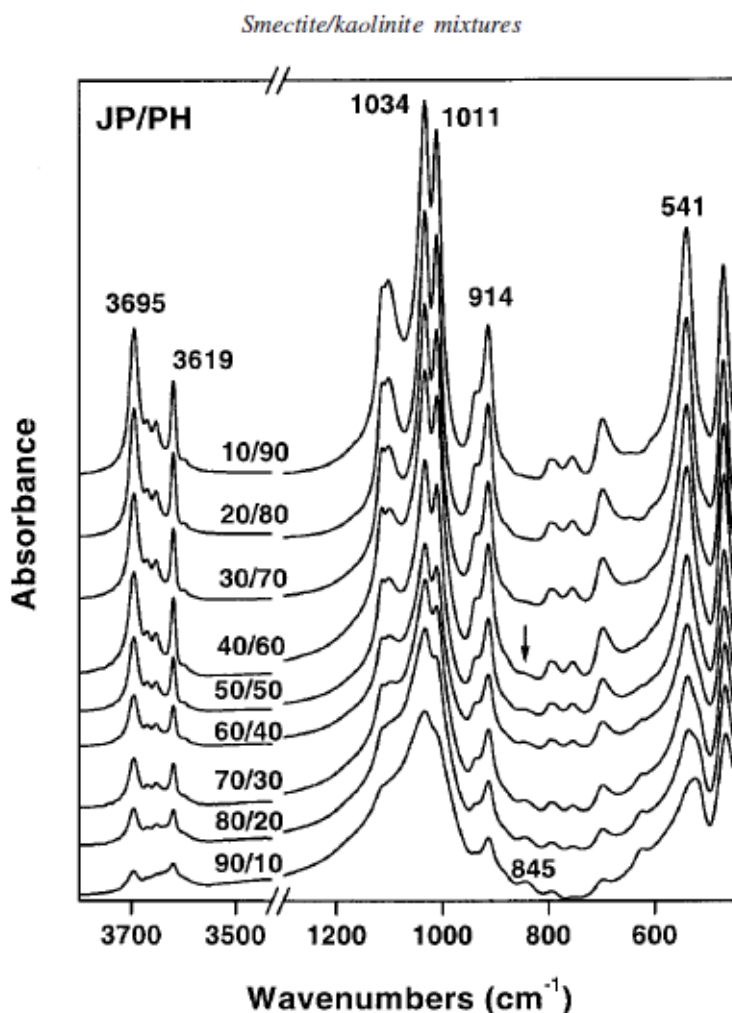
Uzorak Sjeniĉak u cjelokupnom sastavu osim montmorillonita sadrži i kvarc, dok u sitnoj frakciji sadrži oko 2% kaolinita što je vidljivo IR spektroskopskom metodom tehnikom KBr pastila.

Kod uzorka Paripovac se uz montmorillonit u cjelokupnoj frakciji nalaze i plagioklasi, koji su uoĉeni karakteristiĉnim meĊumrežnim razmakom od $3,18\text{ }\text{\AA}$. Sitna frakcija tehnikom KBr pastila IR spektroskopske metode pokazala je kako uzorak sadrži i vrlo malo kaolinita ($<1\%$).

Cjeloviti uzorak Šipovo u svom sastavu pokazuje kako se uz montmorillonit u sastavu pojavljuju kalcit i kvarc u malim koliĉinama. IR spektroskopija je pokazala kako se u sitnoj frakciji nalazi vrlo malo kaolinitne komponente te kako montmorillonit u uzorku ima vrlo malo željeza.

Uzorak Vranjska Banja u svom sastavu pokazuje prisutnost i montmorillonita i beidelita kao glavnih minerala u uzorku- dioktaedarskih smektita. Osim dioktaedarskih smektita, u cjelokupnom uzorku se pojavljuju illit i cristobalit, s karakterističnim međumrežnim razmacima na oko 10 Å (illit) odnosno 4,03Å (cristobalit). IR spektroskopija je pokazala kako se cristobalit znatnije ističe u sitnoj frakciji, čime se zaključuje kako u sastavu uzorak sadrži sitnozrnati cristobalit (<2 µm). Osim cristobalita, u sitnoj frakciji je uočen i mali udio kaolinita (<1%).

Kod uzorka Zaloška Gorica rendgenska difrakcija cjelokupnog uzorka pokazuje kako je dominantan mineral u uzorku dioktaedarski smektit, koji je Greene-Kelly testom potvrđen kao montmorillonit. U sastavu se nalazi i kvarc, u vrlo maloj količini sa karakterističnim međumrežnim razmakom od 3,34 Å. U sitnoj frakciji uzorak je pokazao značajniji udio kaolinita, a točan omjer od 10% kaolinita naspram 90% montmorillonita dobiven je usporedbom IR spektra sitne frakcije rađene tehnikom KBr pastila sa istraživanjem koje su izradili Madejova et al.(2002).



Slika 73- Prikaz IR spektrograma uzoraka sa različitim udjelima smektita i kaolinita. Preuzeto iz Madejova et al.(2002)

Koeficijenti varijacije (CV)

Koeficijent varijacije (CV) izračunat je prema metodi koju su opisali Moore i Reynolds (1997) kako bi se otkrile moguće interstratifikacije. Granica CV iznad koje se javljaju interstratifikacije je 0,75% (Bailey, 1982).

Tablica 20- Rezultati koeficijenta varijacije

| Uzorci | CV(%) |
|----------------|-------|
| Divoselo | 0,63 |
| Lončarski Vis | 0,71 |
| Paripovac | 0,69 |
| Sjeničak | 0,72 |
| Šipovo | 0,70 |
| Vranjska Banja | 0,71 |
| Zaloška Gorica | 0,55 |

Kod svih uzoraka se koeficijent varijacije nalazi ispod granice na kojoj se javljaju stratifikacije, što nam ukazuje da se u svim uzorcima pojavljuje čista mineralna faza.

Kako bi istražili moguću interstratificiranost u uzorcima koristili smo koeficijent varijacije (CV) d_{001} maksimuma. Kod svih uzoraka je dobiven rezultat koeficijenta varijacije ispod 0,75 te je tako odbačena mogućnost da je ovdje slučaj o interstratificiranim glinama.

Za detaljnije provjere, rezultate rendgenske difrakcije uzoraka sitne frakcije zasićenih etilen-glikolom uspoređuju se s istraživanjem udjela illita i smektita (Moore i Reynolds, 1997). Usporedbom 001/002 i 002/003 maksimuma (tablica 21) smo dokazali kako u svakom uzorku imamo manje od 10% illita, čime se potvrđuje rezultat koeficijenta varijacije.

Tablica 21- Maksimumi d(001/002) i d(002/003) uzoraka zasićenih etilen glikolom

| Uzorak | d(Å) 001/002 | d(Å) 002/003 |
|----------------|--------------|--------------|
| Divoselo | 8,51 | 5,69 |
| Lončarski Vis | 8,52 | 5,64 |
| Paripovac | 8,49 | 5,65 |
| Sjeničak | 8,48 | 5,66 |
| Šipovo | 8,42 | 5,59 |
| Zaloška Gorica | 8,49 | 5,68 |
| Vranjska Banja | 8,46 | 5,65 |

| % Illite | Reichweite | 001/002 | | 002/003 | | ° Δ2θ |
|----------|------------|---------|-------|---------|-------|-------|
| | | d(Å) | ° 2θ | d(Å) | ° 2θ | |
| 10 | 0 | 8.58 | 10.31 | 5.61 | 15.80 | 5.49 |
| 20 | 0 | 8.67 | 10.20 | 5.58 | 15.88 | 5.68 |
| 30 | 0 | 8.77 | 10.09 | 5.53 | 16.03 | 5.94 |
| 40 | 0 | 8.89 | 9.95 | 5.50 | 16.11 | 6.16 |
| 50 | 0 | 9.05 | 9.77 | 5.44 | 16.29 | 6.52 |
| 60 | 1 | 9.22 | 9.59 | 5.34 | 16.60 | 7.01 |
| 70 | 1 | 9.40 | 9.41 | 5.28 | 16.79 | 7.38 |
| 80 | 1 | 9.64 | 9.17 | 5.20 | 17.05 | 7.88 |
| 90 | 3 | 9.82 | 9.01 | 5.10 | 17.39 | 8.38 |

Slika 74- Raspodjela illita/smektita prema 001/002 i 002/003 maksimumima. Preuzeto iz Moore i Reynolds (1997)

Termička analiza

Rezultati termičke analize kod svih uzoraka pokazuju nagli pad mase na oko 100°C gdje se gubi međumrežna voda. Drugi značajniji gubitak vode kod minerala glina događa se iznad 500°C nakon koje minerali počnu otpuštati strukturnu vodu, što zovemo dehidroksilacija. Za primjetiti je da uzorci koji sadrže beidelit kao glavni ili sekundarni mineral imaju niže temperature dehidroksilacije od minerala sa montmorillonitom. Uzorci koji sadrže beidelit endotermni proces za dehidroksilaciju imaju na oko 650°C, dok uzorci sa montmorillonitom isti proces imaju na oko 700°C. Uzorak Zaloška Gorica u svom sastavu ima kaolinit i zbog toga mu je temperatura dehidroksilacije već na 500°C.

Kemijska analiza

Prema kemijskom sastavu analiziranih uzoraka sitne frakcije (<2µm) pokušalo se izvesti formule minerala, a izračunate su prema stehiometrijskim formulama za računanje udjela elemenata u tinjcima.

Prema udjelu makroelemenata dobivenih kemijskom analizom (koji su u rezultatima u tablici 22 prikazani u obliku oksida) dobiven je broj kationa izračunat na temelju 22 atoma kisika.

Tablica 22- Broj kationa izračunat na temelju 22 kisika

| | Divoselo | Sjeniĉak | Lonĉarski Vis | Paripovac | Vranjska Banja | Šipovo | Zaloška Gorica |
|------------------|----------|----------|------------------|-----------|-------------------|--------|-------------------|
| Si ⁴⁺ | 7,817 | 7,607 | 7,842 | 7,832 | 8,504 | 7,747 | 7,416 |
| Al ³⁺ | 3,069 | 3,513 | 3,020 | 3,079 | 2,380 | 3,151 | 3,864 |
| Fe ³⁺ | 0,525 | 0,319 | 0,336 | 0,479 | 0,264 | 0,295 | 0,320 |
| Mg ²⁺ | 0,431 | 0,537 | 0,871 | 0,568 | 0,446 | 0,828 | 0,657 |
| Ca ²⁺ | 0,404 | 0,404 | 0,320 | 0,359 | 0,293 | 0,424 | 0,154 |
| Na ⁺ | 0,780 | 0,023 | 0,035 | 0,026 | 0,503 | 0,018 | 0,020 |
| K ⁺ | 0,118 | 0,031 | 0,060 | 0,013 | 0,038 | 0,034 | 0,021 |

Budući da uzorak Vranjska Banja pokazuje više Si⁴⁺ kationa nego što je to realno moguće u tetraedarskoj mreži zaključak je da je suvišak silicija zapravo posljedica sastava u kojem znaĉajan udio ima cristobalit i zbog kojeg se udio SiO₂ mora umanjiti za 25%.

Pomoću Microsoft Excell tabličnih formula za računanje kemijskih formula tinjaca iz rezultata kemijske analize dobivene su realne formule minerala u sitnoj frakciji. Uzorku Vranjska Banja moralo se oduzeti 25% udjela SiO₂ zbog većeg udjela cristobalita u sitnoj frakciji.

Uzorci Lončarski Vis, Paripovac i Šipovo imaju najveći naboj u oktaedarskoj mreži koji je nastao zbog većeg udjela Mg²⁺ u oktaedarskom sloju.

Tablica 23- Kemijske formule određene rezultatima kemijske analize uz pomoć excell tablica za izračunavanje na temelju 22 kisika

| | | Divoselo | Sjeničak | Lončarski Vis | Paripovac | Zaloška Gorica | Vranjska Banja ¹ | Šipovo |
|--------------------|-----------------------------|--|--|---|--|---|--|---|
| Tetraedarska mreža | Kationi | Si _{7,82} Al _{0,18} | Si _{7,6} Al _{0,4} | Si _{7,84} Al _{0,16} | Si _{7,83} Al _{0,17} | Si _{7,42} Al _{0,58} | Si _{7,95} Al _{0,05} | Si _{7,75} Al _{0,25} |
| | Naboj (% od ukupnog naboja) | 0,18 (30%) | 0,4 (43%) | 0,16 (17%) | 0,17 (23%) | 0,58 (59%) | 0,21 (27%) | 0,25 (23%) |
| Oktaedarska mreža | Kationi | Al _{2,89} Fe ³⁺ _{0,53} Mg _{0,43} | Al _{3,11} Fe ³⁺ _{0,32} Mg _{0,54} | Al _{2,86} Fe ³⁺ _{0,34} Mg _{0,80} | Al _{2,91} Fe ³⁺ _{0,48} Mg _{0,57} | Al _{3,28} Fe ³⁺ _{0,32} Mg _{0,40} | Al _{2,92} Fe ³⁺ _{0,33} Mg _{0,56} | Al _{2,9} Fe ³⁺ _{0,3} Mg _{0,80} |
| | Zbroj kationa | 3,85 | 3,97 | 4,00 | 3,96 | 4,00 | 3,81 | 4,00 |
| | Naboj (% od ukupnog naboja) | 0,43 (70%) | 0,54 (57%) | 0,80 (83%) | 0,57 (77%) | 0,40 (41%) | 0,56 (73%) | 0,83 (77%) |
| Ukupni naboj | | 0,61 | 0,94 | 0,96 | 0,74 | 0,98 | 0,77 | 1,05 |
| Međumrežni prostor | Kationi | Ca _{0,4} Na _{0,78} K _{0,11} | Ca _{0,4} Na _{0,02} K _{0,03} | Ca _{0,32} Na _{0,04} K _{0,06} Mg _{0,07} | Ca _{0,36} Na _{0,03} | Ca _{0,15} Na _{0,02} K _{0,02} Mg _{0,26} | Ca _{0,37} Na _{0,36} K _{0,05} | Ca _{0,42} Na _{0,02} K _{0,03} Mg _{0,03} |
| | Naboj | 1,69 | 0,85 | 0,95 | 0,75 | 1,04 | 1,15 | 0,98 |

Kod uzorka Divoselo velika je razlika između naboja u međumrežnom prostoru i ukupnog naboja tetraedarske i oktaedarske mreže, što može biti posljedica velikog naboja oktaedarske mreže iako je mineral dokazan kao beidelit. Sve to nam ukazuje da neka mjerenja nisu dobro provedena, te uzorak treba biti dodatno ispitan na mineraloška svojstva.

¹ Uzorku Vranjska Banja je udio SiO₂ umanjen za 25% te potom unesen u izračun.

Uzorak Zaloška Gorica pokazuje kako veći dio naboja nastaje u tetraedarskom sloju, što nije očekivano s obzirom da u sastavu sadrži montmorillonit, pa je zaključak da je naboj u tetraedarskom sloju posljedica udjela kaolinita.

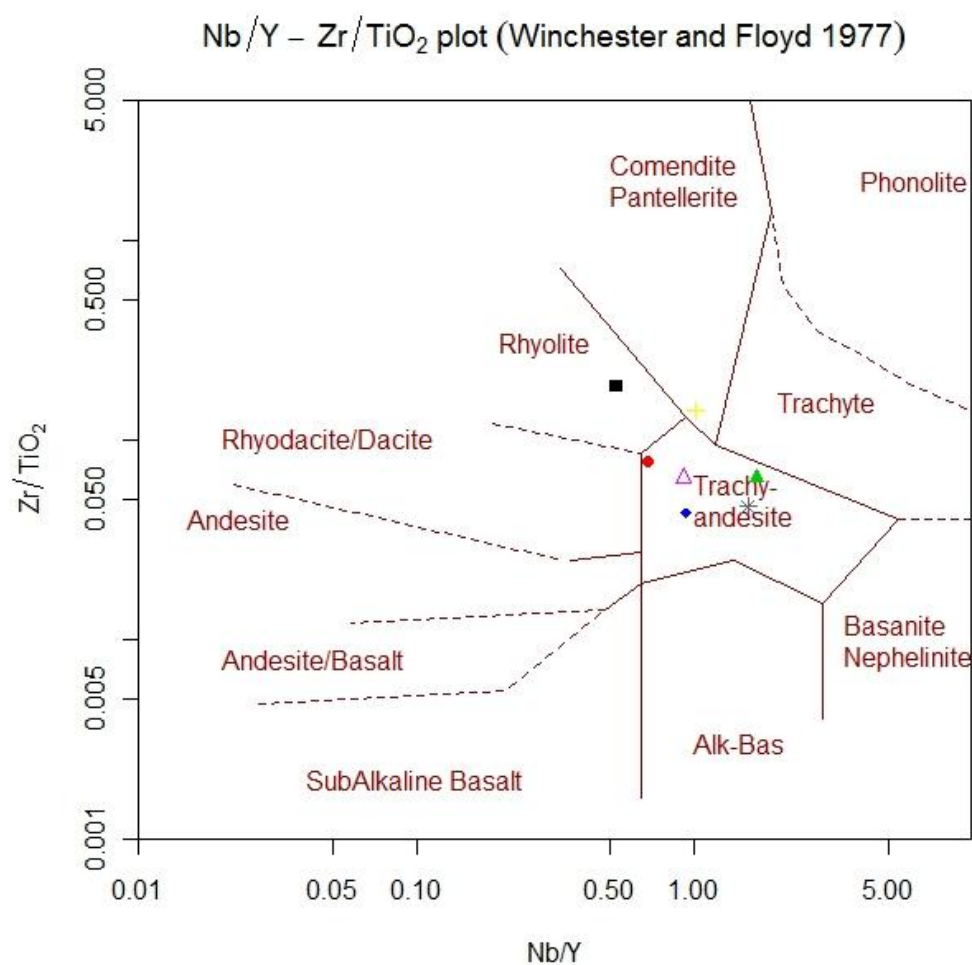
Uzorci Vranjska Banja i Sjeničak pokazuju manju razliku između naboja u međumrežnom prostoru i naboju u mrežama, što može biti posljedica sastava, jer oba uzorka sadrže i montmorillonit i beidelit koji naboj stvaraju u oktaedarskoj (montmorillonit) odnosno tetraedarskoj mreži (beidelit).

Rezultati CEC analize pokazuju nam raznovrsne rezultate, te u slučaju uzorka Divosela krajnje neočekivane rezultate. Uzorci Lončarski Vis, Sjeničak, Šipovo i Zaloška Gorica imaju za utvrđene minerale glina očekivani rezultat u meq/100g. Uzorci Paripovac i Vranjska Banja imaju granične rezultate kapaciteta kationske zamjene te su na granici uobičajenih rezultata za određene minerale glina. Uzorak Divoselo pokazuje vrlo mali kapacitet kationske zamjene, što je u kontradikciji s obzirom na rezultate ostalih analiza. S obzirom da se u uzorku javlja beidelit, što je dokazano s nekoliko metoda, očekivano je da uzorak ima visok kapacitet kationske zamjene, no to se nije pokazalo točno. Također, velika je razlika između naboja u mrežama i naboja u međumrežnim ravninama, što bi mogao biti razlog malog CEC-a. Da bi se proučilo zašto je to slučaj trebalo bi provesti nekoliko različitih metoda određivanja kapaciteta kationske izmjene kako bismo dobili realnije rezultate te bolji zaključak.

Usporedbom svih rezultata može se primjetiti da uzorci koji sadrže beidelit imaju u prosjeku manji CEC od uzoraka sa montmorillonitom.

Ishodišni materijal

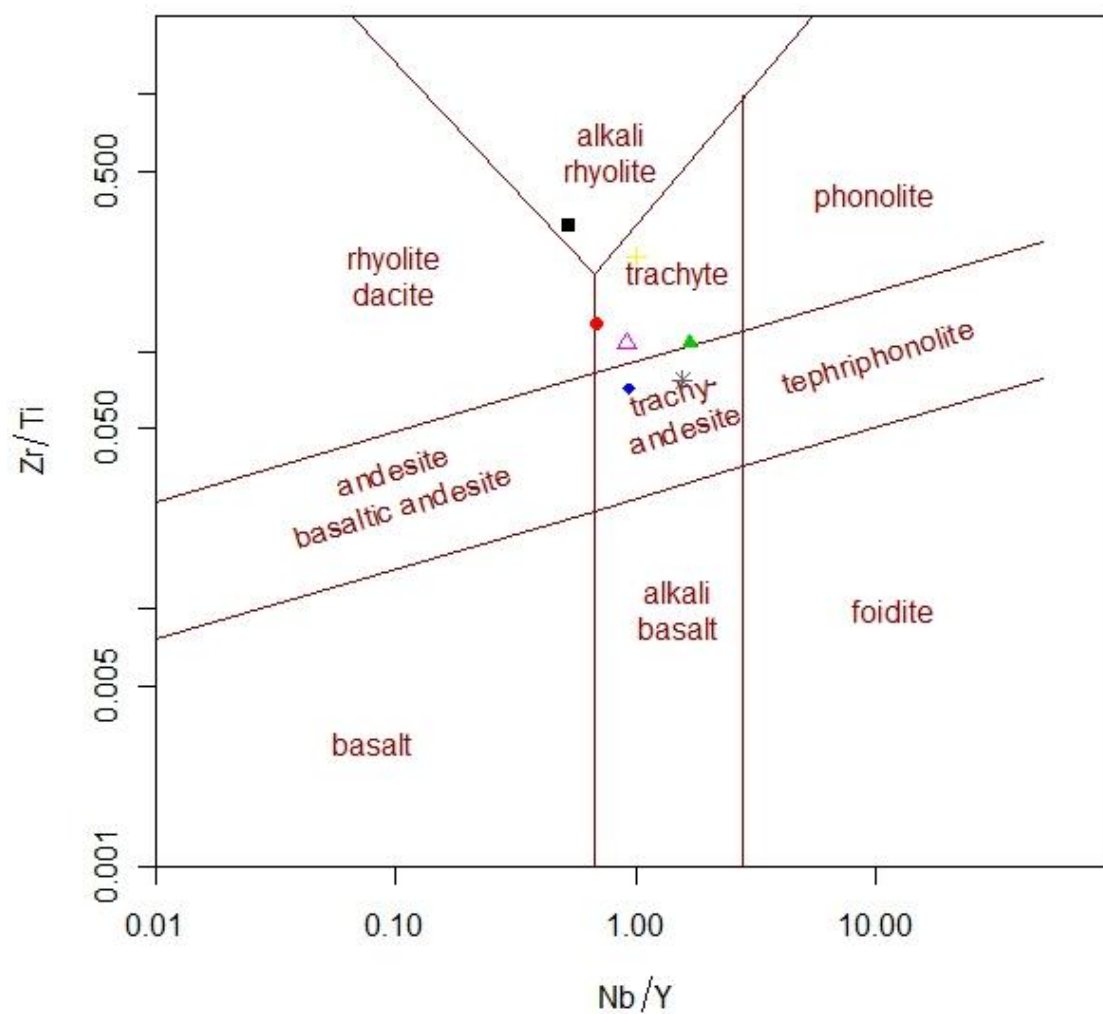
Prema koncentraciji imobilnih elemenata u uzorcima su uz pomoću programa GCDkit (Janousek et al., 2013) određeni su ishodišni materijali iz kojih su nastale bentonitne gline. Na temelju diskriminacijskih dijagrama (slike 75 i 76) zaključak je da su uzorci nastali iz materijala trahiandezitnog do riolitnog sastava. Ishodišni materijali su stoga bili neutralnog do kiselog sastava.



Slika 75- Ishodišni materijal iz kojeg su alteracijom nastali bentoniti (prema Winchester i Floyd, 1977)

Legenda: crni kvadrat- Divoselo, žuti plus- Lončarski Vis, crveni krug- Zaloška Gorica, plavi romb- Vranjska Banja, zeleni trokut- Šipovo, ljubičasti trokut- Paripovac, siva zvijezda- Sjениčak

Nb/Y – Zr/Ti plot (modified by Pearce 1996)



Slika 76 - Sastav ishodišnog materijala modificiran prema Pearce, 1996

Legenda: crni kvadrat- Divoselo, žuti plus- Lončarski Vis, crveni krug- Zaloška Gorica, plavi romb- Vranjska Banja, zeleni trokut- Šipovo, ljubičasti trokut- Paripovac, siva zvijezda- Sjeničak

Zaključak

- Sa nekoliko različitih metoda analizirani su uzorci bentonita cjelokupne (WR) i sitne frakcije ($<2\mu\text{m}$) sa lokaliteta: Divoselo, Lončarski Vis, Sjeniĉak, Paripovac, Šipovo, Vranjska Banja i Zaloška Gorica.
- Korištene su metoda rendgenske difrakcije, IR spektroskopska metoda, termička analiza te kemijska analiza.
- Mineralni sastav je odreĊivan metodom rendgenske difrakcije i IR spektroskopskom metodom, ĉime je kao glavni mineral u svim uzorcima dokazan dioktaedarski smektit, i to montmorillonit kod svih uzoraka osim kod uzoraka Divoselo, kod kojeg je Greene-Kelly metodom dokazan beidelit. Beidelit se uz montmorillonit pojavljuje u uzorcima Sjeniĉak i Vranjska Banja.
- Termičkom analizom svi uzorci pokazuju karakteristiĉno ponašanje za minerale glina, gdje se na oko 100°C gubi znaĉajan dio mase u obliku meĊuslojne vode, dok se dehidroksilacija javlja na 500°C za uzorke sa beidelitom, a na 600°C za uzorke sa montmorillonitom.
- Metodom kapaciteta kationske izmjene odreĊene su vrijednosti koje kod svih uzoraka odgovaraju mineralnim sastavima, osim kod uzorka Divoselo, kod kojeg se oĉekivao veći CEC.
- Kemijskom analizom su dobivene kemijske formule koje sastavom odgovaraju mineralnom sastavu dobivenim XRD i IR spektroskopskom metodom, osim za uzorak Divoselo, ĉiji se sastavi razlikuju, te bi uzorak trebalo detaljnije istraŹiti.
- IstraŹivani uzorci nastali su alteracijom materijala trahiandezitnog do riolitnog sastava.
- Cilj istraŹivanja je ostvaren jer su razliĉite metode i tehnike analiziranja istih uzoraka pokazala vrlo sliĉne rezultate te meĊusobno nadopunile analizu uzoraka.

Literatura

Azaroff, L.V. (1968): Elements of X-ray crystallography. McGraw-Hill, New York

Bailey, S.W. (1982): Nomenclature for regular interstratifications. American Mineralogist, 67, 394-398

Bain, D.C., Smith, B.F.L. (1987): Chemical analysis. U: A handbook of determinative methods in clay mineralogy (Ur.: Wilson, M.J.), Blackie, Glasgow and London, 99-131

Balen, D., Pamić, J. (2001): Tertiary shoshonite volcanic associations from the adjoining area of the South Pannonian Basin and Dinarides. Acta Vulcanologica, 13(1-2), 117-125

Bergaya, F., Vayer, M. (1997): CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. Applied Clay Science, 12, 275-280.

Bergaya, F., Lagaly, G. (2006): General introduction: Clays, clay minerals and clay science. U: Handbook of Clay Science (Ur.: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G.), Elsevier, Amsterdam, 1-18

Brown, G. (1961): The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Mineralogical Society, Clay Minerals Group, London, 192-193

Christidis, G.E., Huff, W.D. (2009): Geological aspects and genesis of bentonites. Elements, 5, 93-98

Držaj, B., Lukacs, E. (1968): Nekatere geološke in tehnološke značilnosti bentonitov iz nahajališč v okolici Celja. Poročila, 129-136

Emmerich, K., Wolters, F., Kahr, G., Lagaly, G. (2009): Clay profiling: The classification of montmorillonites. Clays and clay minerals, 57, 1, 104-114

Güven, N. (2009): Bentonites – Clays for molecular engineering. Elements, 5, 89-92.

Gverić, Z. (2012): Mineraloške i kemijske karakteristike bentonita Hrvatske. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu

Janousek, V., Farrow, C., Erban, V., Moyen, J.F. (2013): Geochemical Data Toolkit for Windows

Karnland, O. (2010): Chemical and mineralogical characterization of the bentonite buffer for the acceptance control procedure in a KBS-3 repository. Clay Technology AB, Technical report TR-10-60

Krumm, S. (1994): Centrifuge, Erlangen. <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/krumm/html/software/winsoft.html>

Kumpulainen, S., Kiviranta, L. (2010): Mineralogical and chemical characterisation of various bentonite and smectite rich clay materials. Working report 2010-52, Posiva, Eurajoki, Finland

Madejova, J., (2013): Infrared spectroscopy: Theory and clay minerals applications. Agrilla studium 2013, 19

Madejova, J., Komadel, P. (2001): Baseline studies of the clay minerals society source clays: Infrared methods, *Clays and clay minerals*, 49, 5, 410-432.

Madejova, J., Kečkeš, J., Palkova, H., Komadel, P. (2002): Identification of components in smectite/kaolinite mixtures. *Clay Minerals*, 37, 377-388

Madejova, J., Balan, E., Petit, S. (2011): Application of vibrational spectroscopy to the characterization of phyllosilicates and other industrial minerals. *EMU Notes in mineralogy*, 9, 6, 171-226

Malla, P.B., Douglas, L.A. (1987): Problems in identification of montmorillonites and beidellites. *Clays and clay minerals*, 35, 3, 232-236.

Mandić, O., de Leeuw, A., Bulic, J., Kuiper, K.F., Krijgsman, W., Jurišić- Polšak, Z. (2012): Paleogeographic evolution of the Southern Pannonian Basin: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age constraints on the Miocene continental series of Northern Croatia, Springer-verlag, 1033- 1046

Marković, S. (2002): Hrvatske mineralne sirovine. Institut za geološka istraživanja, Zagreb, 544 str.

Moore, D.M., Reynolds Jr. R.C. (1997): X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, Oxford, 378

Newman, A.C.D. i Brown, G. (1987): The Chemical Constitution of Clays. U: Chemistry of Clays and Clay Minerals (Ur.: Newman, A.C.D.), Mineralogical Society, London, 2-128

Pamić, J. (1997): Vulkanske stijene Savsko- dravskog međuriječja i Baranje (Hrvatska), Časopis „Nafta“, 1997. VIII., Zagreb 83-86.

Paterson, E., Swaffield, R.: Thermal analysis. U: A handbook of determinative methods in clay mineralogy (Ur.: Wilson, M.J.), Blackie, Glasgow and London, 99-132

Pearce, J. A. (1996): A User's Guide to Basalt Discrimination Diagrams. In Wyman D A (ed) Trace Element Geochemistry of Volcanic Rocks: Applications for Massive Sulphide Exploration. Geological Association of Canada, Short Course Notes 12, 79-113

Rihteršič, J. (1958): Bentoniti v celjski kotlini. *Geologija* 4-13, 193-196

Russell, J.D. (1987): Infrared methods. U: A handbook of determinative methods in clay mineralogy (Ur.: Wilson, M.J.), Blackie, Glasgow and London, 133-173

Simić, V, Životić, D., Andrić, N., Radosavljević-Mihajlović, A., Kašić V. (2013): Zeolite deposits and occurrences in Serbia- an overview

Šrodoň, J. (1980): Precise identification of illite/smectite interstratifications by X-ray powder diffraction. *Clays and Clay Minerals*, 28, 6, 401-411.

Šrodoň, J. (2007): Illitization of smectite and history of sedimentary basins. EUROCLAY 2007, Pozvano predavanje, Aveiro, 74-82

Starkey, H.C., Blackmon, P.,D., Hauff, P.L. (1984): The Routine Mineralogical Analysis of Clay-Bearing Samples. U.S. Geological Survey Bulletin 1563, Washington, 32

Trubelja, F., Barić, LJ.(1979): Minerali Bosne i Hercegovine. Zemaljski muzej BiH, Sarajevo, 236-245

Vukanović, M., Dimitrijević, N., Dimitrijević, M.N., Karajičić, LJ., Rakić, M.O. (1977): Tumač za list Vranje, OGK SFRJ. Zavod za gološka u geofizička istraživanja Beograd, 33-36

Winchester, J.A. i Floyd, P.A. (1977): Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology*, 20, 325-343

Wolters, F., Lagaly, G., Kahr, G., Nueesch, R., Emmerich, K. : A comprehensive characterization of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*, 57, 1, 115–133